

1918.

No. 10.

GENERAL LIBRARY
DEC 23 1918
UNIV. OF MICHIGAN

ANNALEN DER P H Y S I K.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 56. Heft 2.

DER GANZEN REIHE 361. BANDES 2. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT VIER TAFELN.



LEIPZIG.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

DÖRRINGSTRASSE 16.



Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 54 M.
Ausgegeben am 12. Juli 1918.

Inhalt.

	Seite
1. Felix Ehrenhaft. Die Photophorese. (Hierzu Tafel I—IV.).	81
2. Karl F. Herzfeld. Zur Berechnung der elektrochemischen Normalpotentiale	133

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den **Korrekturen** den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert **100 Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortgeschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.



ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 56.

1. Die Photophorese; von Felix Ehrenhaft.

(Subventioniert von der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien
aus dem Legate Scholz.)

(Hierzu Tafel I–IV.)

Inhalt: § 1. Kräfte erster und Kräfte zweiter Art, p. 81. — § 2. Kurze Beschreibung der Versuchsanordnung, p. 84. — § 3. Qualitativer Teil: Grundversuche über die Photophorese, p. 88. — § 4. Quantitativer Teil, p. 97. — § 5. Silberkugeln im Lichtfelde, p. 101. — § 6. Untersuchung über die Natur der lichtpositiven und lichtnegativen Bewegungsursachen, p. 102. — § 7. Ist die lichtpositive Bewegung eine Wirkung des Maxwell'schen Strahlungsdruckes, p. 111. — § 8. Die Energie des einfallenden Strahles, p. 116. — § 9. Messung der Energiedichte des Strahles, p. 117. — § 10. Vergleich der aus der Geschwindigkeit im Lichtstrahle gemessenen photophoretischen Kraft mit der theoretisch aus dem Strahlungsdruckmaximum gefolgerten sowie Größenbestimmung der Kügelchen aus der lichtpositiven Photophorese, p. 123. — § 11. Noch einiges über die lichtnegativen Kräfte, p. 127.

§ 1. Kräfte erster und Kräfte zweiter Art.

Strahlung kann auf die Materie bewegende Kräfte ausüben; doch ist die direkte Beobachtung der durch die Strahlung verursachten progressiven Bewegung der ponderablen Materie bisher noch nicht ausgeführt worden.

Wenn solche Bewegungen einwandfrei nachgewiesen werden können, so muß durch die anzustellenden Versuche aufgeklärt werden, welcher Teil der beobachteten Bewegung in jedem Falle einestheils auf die direkte Wirkung der Strahlung zu zählen ist, welche beim Durchstrahlen des absolut leeren Raumes auf die ponderable Materie auftritt und wieviel von der Bewegung andererseits auf Rechnung indirekter Wirkung der Strahlung in gaserfüllten Räumen zu setzen ist. Unter dieser indirekten Wirkung würde man etwa durch die Strahlung eingeleitete Bewegung des um die Materie befindlichen Gases, radiometerartige Vorgänge, zu verstehen haben,

die ihrerseits wieder auf die Materie wirken können, und alle übrigen eventuellen Sekundäreffekte.

Beide vorerwähnten Arten von Ursachen der Bewegung sind möglich. Wir wollen diese Bewegungsursachen Kräfte *erster* Art und Kräfte *zweiter* Art nennen. Im absolut leeren Raume kann die Strahlung auf den Probekörper nur durch eine Kraft erster Art wirken, da die Kräfte zweiter Art verschwinden müssen.

Im absolut leeren Raume zu beobachten und auf diese Weise eventuelle Kräfte zweiter Art gänzlich zu unterdrücken, scheint aber aussichtslos, weil eine derartige Leerheit des Raumes praktisch nicht herstellbar ist. Sind doch im Bilde der kinetischen Gastheorie beim Drucke von 0,0001 mm Hg noch immer $4 \cdot 10^{12}$ Molekeln im Kubikzentimeter vorhanden.

Es sollen daher die Versuche so eingerichtet werden, daß beobachtete Bewegungen durch bindende Schlußweisen entweder auf Kräfte der ersten oder zweiten Art zurückgeführt werden können.

Zu diesem Ziele kann der Anteil jeder der beiden Ursachen der Bewegung aus den Änderungen der Wirkungen erschlossen werden, die zunächst im gaserfüllten und dann im immer weiter verdünnten Raume von der Strahlung auf die Materie übertragen werden.

Betrachten wir nun einen im Gase eingebetteten Probekörper, mit dem wir die Kräfte untersuchen wollen, welche die Strahlung auf ihn ausübt. In bezug auf diesen Körper ist die Dichte — der Verteilungszustand — des Gases ein relativer Begriff, wenn wir das Gas als atomistisch konstituiert ansehen. Denn bei demselben Zustande des Gases wird man dasselbe noch als dicht in bezug auf einen großen Probekörper betrachten müssen, in welchem es in bezug auf einen sehr kleinen Probekörper bereits als verdünnt gelten kann. Man erhält aus der kinetischen Theorie ein anschauliches Bild, indem man das Verhältnis der mittleren Weglänge der den Probekörper umgebenden Molekeln zu dessen mittlerer Dimension als Maß für die Dichte festsetzt.

Man wird daher, wenn man die von der Strahlung auf die Materie übertragenen Kräfte untersuchen will, auf *möglichst kleine*, jedoch einzeln immerhin *noch präzise* wahrnehmbare und *verfolgbare Probekörper* der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-6} cm ver-

wiesen, weil an solchen schon bei Gasdrucken von Bruchteilen der Atmosphäre Versuchsumstände eintreten, bei welchen die mittlere Weglänge groß ist gegen die Dimensionen des Probekörpers.

Aber auch noch von einem zweiten Standpunkte aus dürften solche Probekörper besonders geeignet sein, Einblick in die theoretisch zwar vielfach *durchdachte*, aber bisher experimentell noch so wenig *untersuchte* Wechselwirkung von Strahlung und Materie zu gewähren.

Denn die Kräfte der Strahlung — im allgemeinen sehr klein zu erwarten — sind jedenfalls der Oberfläche der bestrahlten Probekörper proportional, die andere stets auch einwirkende Kraft, die Schwerkraft, dem Volumen derselben.

Bei Probekörpern vorerwähnter Größenordnung wird nun das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen bereits so groß, daß sie durch die vermuteten Kräfte der Strahlung in progressive, an einzelnen Probekörpern direkt beobachtbare Bewegung versetzt werden können.

Es sind also *zwei* relevante Gesichtspunkte, welche die *Beobachtung der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie an solch kleinen Probekörpern aussichtsreich erscheinen lassen*.

Schließlich war diese Art der Untersuchung außerordentlich nahegelegt, seitdem Svante Arrhenius die universelle Bedeutung der durch die Strahlung auf kleine Materieteilchen übertragenen Bewegungsgröße für die kosmische Physik erkannt und diese Gedanken zuerst in seinen Studien „Über die Ursachen des Nordlichtes“¹⁾ und im „Werden der Welten“ niedergelegt hatte. Vorliegende Untersuchung wird nun solche in kosmischen Vorgängen fortwährend ablaufende Prozesse in Laboratoriumsräumen wiederholen und damit in die direkte Untersuchung der Fragen eintreten.

Allerdings weicht der Weg, den ich im folgenden betrete, von den herkömmlichen Verfahren ab; aber er wird von solcher Empfindlichkeit sein, daß Kräfte von der Größe 10^{-11} Dyne und darunter, also viele Millionen Male kleinere Kräfte als jene, die jemals gemessen wurden, noch mit Exaktheit zur Messung gelangen werden.²⁾

1) Physikal. Zeitschr. 2. p. 81, 97. 1900.

2) Die Bewegung dieser Probekörper im Lichte habe ich zum ersten Male im Jahre 1910 angegeben (vgl. Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 119 (IIa), p. 836. 1910). — Vgl. ferner Physik. Zeitschr. 15.

Der Probekörper befinde sich im Gasraume von Atmosphärendruck oder von Bruchteilen desselben; jede Bewegung erfolgt dann bekanntlich als Bewegung im widerstehenden Mittel gleichförmig (vgl. diese Annalen¹⁾), die Geschwindigkeit des Probekörpers ist der auf ihn wirkenden Kraft proportional. Die Proportionalitätskonstante ist die Beweglichkeit des Partikels, welche nach den verschiedenen von mir bereits l. c. erörterten mechanischen und optischen Verfahren bestimmt werden kann.

Gelingt es nun etwa, die auf einen geladenen Probekörper angreifende Gravitationskraft durch eine vertikal nach aufwärts gerichtete elektrostatische Kraft zu kompensieren, so daß derselbe nur unter Einwirkung jener Kräfte steht, welche die Strahlung auf ihn überträgt, dann ist die Messung letzterer Kräfte auf die einfachste physikalische Messung, auf die Messung einer gleichförmigen Geschwindigkeit des Probekörpers zurückgeführt.

Die Versuchsanordnung, welche dies ermöglicht, beschreibe ich im folgenden und gebe hierzu auf p. 85 u. 86 noch eine detaillierte Skizze sowie eine Photographie (Taf. I) derselben.

§ 2. Kurze Beschreibung der Versuchsanordnung.

Durch drei Apochromatobjektivlinsen werden die Strahlen einer Bogenlampe konvergent gemacht und schließlich durch ein Mikroskopobjektiv, Apertur 0,8, Äquivalentbrennweite 17 mm geleitet. Aus diesem Objektiv tritt in horizontaler Richtung der in Taf. IV erste Photogr. photographierte Doppelkegel der Strahlen aus. Dieser Strahlenkegel ist mit Mikrometerschrauben nach der Richtung von drei kartesischen Koordinaten verstellbar, und zwar in die Richtung seiner Fortpflanzung nach vor- und rückwärts, sich selbst parallel in die Höhe aufwärts und abwärts und ferner seitlich rechts und links.

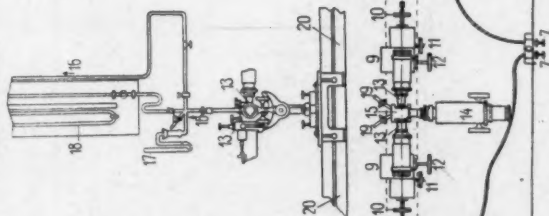
Spiegelbildlich dazu wird ein gleich intensiver, ebenso verstellbarer Strahl einer zweiten Bogenlampe dem ersten

p. 608—610. 1914; Wiener Akademischer Anzeiger 11. 7. Mai 1914; Fußnote der Physik. Zeitschr. 15. p. 952. 1914; Wiener Akademischer Anzeiger Nr. 4, 3. Februar 1916.

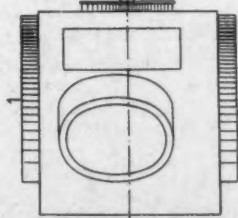
1) F. Ehrenhaft, Über die Teilbarkeit der Elektrizität § 6. 1918.

- 1 Gleichstrombogenlampe, 20—25 Amp.
- 2 Röhrenförmige Blende
- 3 Plankonvexlinse, Durchm. 36 mm, Brennweite 50 mm
- 4 Projektionsobjektiv, 80 mm Brennweite
- 5 Flüssigkeitstrahlensfilter
- 6 Sektorenmomentverschluß
- 7 Drahtauflöser
- 8 Projektionsobjektiv, 55 mm Brennweite
- 9 Ständer für Beleuchtungsobjektiv
- 10 Mikrometerschraube für horizontale Schlittenver-schiebung in Richtung des Strahles
- 11 Mikrometerschraube für horizontale Schlittenver-schiebung senkrecht zur Richtung des Strahles

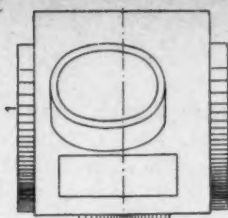
Vorderansicht



Grundriß



Grundriß



- 12 Mikrometerschraube für Höhenverstellung des Strahles
- 13 Beleuchtungsobjektiv, Äquivalentbrennweite 17 mm num. Apert. 0,3
- 14 Beobachtungsmikroskop; Objektiv; Äquivalentbrennweite 17 mm num. Apert. 0,3; Kompensator
- 15 Kammer (Kondensator) vgl. Detailzeichnung p. 86
- 16 Zur Pumpe
- 17 Barometer zur Druckmessung
- 18 Glasblöcke zur Zuführung und Ableitung des Gasstromes mit den Substanzen
- 20 Schiene der optischen Bank.

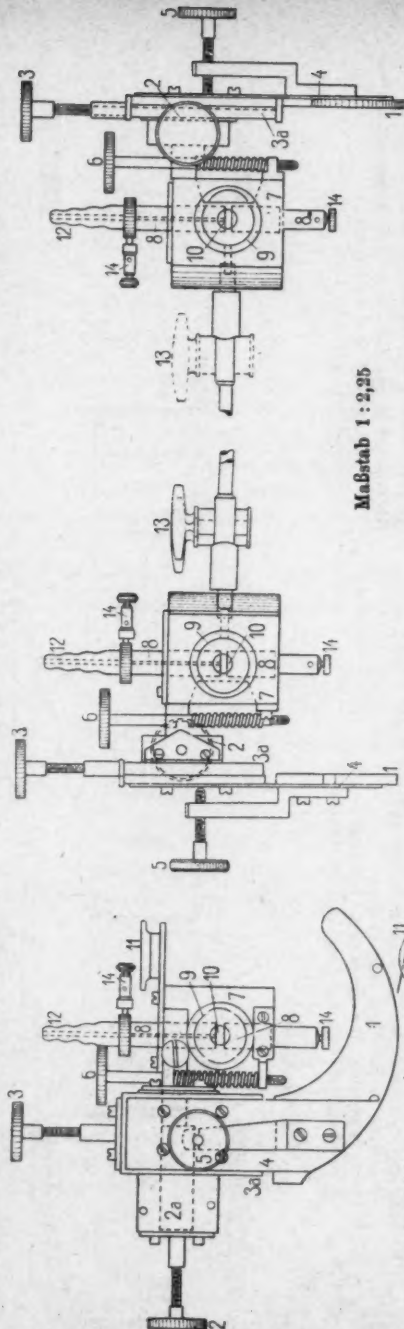
Darstellung II. Detailzeichnung der Kammer (Kondensator) mit Einstellvorrichtung.

Vorderansicht des Kondensators mit einer auf horizontal gestelltem Mikroskopativ anschraubbaren Einstellungsrichtung für die Kammer (Kondensator)

86

Seitenansicht von links

Seitenansicht von rechts



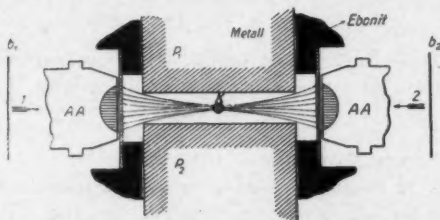
Maßstab 1 : 2,25

Draufsicht:

- 1 Flügel zum Anschrauben
- 2 Mikrometerschraube zur horizontalen Verstellung des Schlittens (2a)
- 3 Mikrometerschraube zur vertikalen Verstellung des Schlittens (3a)
- 4 Stahlfeder
- 5 Schraube zur Neigung des Kondensators um eine zum Strahle parallele horizontale Achse
- 6 Schraube zur Neigung des Kondensators um eine zum Strahle senkrechte horizontale Achse

- 8 Vergoldete Metallröfste, deren ebene Endflächen als Kondensatorplatten fein poliert und vergoldet sind
- 9 Drei Ausnehmungen des Ebonits für die drei Mikroskopobjektive
- 10 Glasfenster
- 11 Libelle
- 12 Ansatz für die Evakuationspumpe
- 13 Zwei Glasröhre zur Zuführung und Ableitung des Gasstromes mit den Substanzen
- 14 Klappenmechanismus für die Substanzzufuhr

Strahle entgegengerichtet. Durch die Verstellvorrichtungen ist es möglich, diese beiden Strahlenbündel einander so entgegenlaufen zu lassen, daß sie exakt koaxial werden und einander entgegenlaufend zur Deckung gebracht werden können. Eine einfache automatische Vorrichtung gestattet, zwei Momentverschlüsse b_1 und b_2 so zu schließen, daß zu jedem Zeitpunkte entweder nur Strahl 1 oder nur Strahl 2 wirkt, oder aber, daß die beiden entgegenlaufenden Strahlen gleichzeitig wirken.



Der Kreis K stellt den im Gesichtsfeld des Mikroskopes zur Abbildung gelangenden Raum dar.

Fig. 1.

Diese horizontal justierten Strahlen passieren ein homogenes, vertikales, elektrisches Feld, das durch die kreisförmigen Platten P_1 und P_2 (vgl. Fig. 1, p. 87) eines mit Libellen horizontal montierten Kondensators gebildet wird. Der Kondensatorraum selbst schließt luftdicht und hat drei Glasfenster für die zwei koaxialen Beleuchtungsstrahlen sowie zur Beobachtung durch das senkrecht zu ihnen justierte Objektiv des Beobachtungsmikroskopes. Zum Innenraum des Kondensators führt eine Zuführung und Abführung für die einzuleitenden Gase und schließlich eine Bohrung durch die obere Platte zur Evakuationspumpe.

Durch das senkrecht zur Richtung der beiden koaxialen Strahlen 1 und 2 montierte Mikroskop mit horizontaler Achse können die Vorgänge in jener Vertikalebene beobachtet werden, welche durch die Achse der beiden koaxialen Strahlen sowie durch die Achse des Kondensators gebildet wird; ein Verstellen des Mikroskopes in die Richtung seiner Achse gestattet die Beobachtung von Vorgängen in Ebenen, welche zu der vordefinierten parallel sind.

Da die Strahlen je eine 10 cm dicke Wasserschicht passieren müssen, gelangen alle ultraroten Strahlen mit Wellenlängen

$$\lambda > 12 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$$

nicht ins Beobachtungsfeld.

Die Glasbestandteile des Lichtweges absorbieren bekanntlich ultraviolettes Licht bis ca. $\lambda = 4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$.

Wir haben es also bloß mit Lichtwellenlängen des Intervalles

$$4 \cdot 10^{-5} \text{ cm} < \lambda < 12 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$$

zu tun. Das Energiemaximum der Bogenlampenstrahlung liegt nach dem Wienschen Verschiebungsgesetze bei

$$\lambda_{\text{max.}} = 7,10^{-5} \text{ cm,}$$

also zirka in der Mitte dieses Intervalles.¹⁾

In den §§ 8 und 9 werden wir genauere Angaben über die Energie der beleuchtenden Strahlen erhalten. Wir nehmen vorweg, daß die *mittlere* Energiedichte des Strahles 1 in der Zone engster Einschnürung (Brennfläche) ca. 327mal größer ist als die Energiedichte der unkonzentrierten Sonnenstrahlung über die Erdatmosphäre. Die Energiedichte nimmt natürlich gegen das Zentrum der Brennfläche hin zu. Die Methode zur Bestimmung des Gradienten der Energiedichte in der Brennfläche werden wir später erörtern.

Die Photographien des Strahles (Taf. IV) habe ich ausgeführt, indem ich durch den Kondensator Rauch fließen ließ; das von den Rauchpartikeln senkrecht zur Richtung der beleuchtenden Strahlen abgelenkte Licht schwärzte die photographische Platte eines an Stelle des beobachtenden Auges justierten photographischen Apparates nach ca. dreiviertel Stunden. Die so entstandene Photographie ist also ein Dunkelfeldbild.

§ 3. Qualitativer Teil.

Versuche über Photophorese.

Die im folgenden beschriebenen Versuche sind durchaus an Materieteilchen von der Größenordnung $20 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ Radius ausgeführt worden.

1) O. Lummer, Verh. d. D. Physik. Ges. 1. p. 235. 1899.

Grundversuch I.

Es sei nur Strahl 1 wirksam, der Strahl 2 durch den Sektorenmomentverschluß geschlossen.

Ein Probekörper von bestimmtem Materiale fällt im gasgefüllten Raume mit einer konstanten mittleren Geschwindigkeit herab, er gerät in den Kegel des intensiven Strahles und wird aus der lotrechten Fallrichtung *im Sinne* der Fortpflanzung der auffallenden Strahlung fortgeführt; nachdem

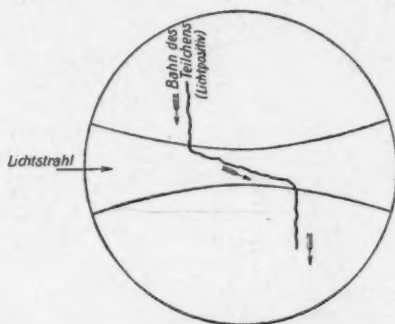


Fig. 2.

er den intensiven Teil der Strahlung verlassen hat, fällt er wieder lotrecht herab. Im intensivsten Teile, der Achse des Strahles, bewegt er sich oft geradezu in horizontaler Richtung. Dieses Verhalten zeigen z. B. Goldkugeln, Silberkugeln, Quecksilberkugeln, welche durch galvanische Zerstäubung in reinem, trockenstem Stickstoff erzeugt wurden, Terpentinrußteilchen, Kampferqualm in Luft usw. usw. der hier untersuchten Größenordnung.¹⁾ In Fig. 2 ist die Bahn eines solchen Probekörpers gezeichnet.

1) *Nachtrag bei der Korrektur:* Einer Fortsetzung vorliegender Untersuchungen, welche ich mit G. Laski ausführe und die an dieser Stelle erscheinen wird, sollen hier einige Ergänzungen vorläufig entnommen werden. Vom Lichte weggedrückt werden u. a. Kalium verdampft in N. Kadmium in N, ferner Natrium und Magnesium in N (die beiden letzten zeigen bloß schwache Wirkung). Vgl. ferner Fußnoten p. 90 und 92.

Grundversuch II.

Ein anderes Partikel derselben Größenordnung fällt im Gravitationsfelde vertikal nach abwärts, kommt in den Strahlenkegel und wird von diesem *der Fortpflanzungsrichtung der auffallenden Strahlung entgegengeführt*. Nach Verlassen des intensiven Teiles des Lichtkegels fällt es wieder lotrecht herab. Vertreter solcher Art von Materieteilchen sind Schwefelkugeln, Selenkugeln, erzeugt durch Verdampfung im reinsten Argongase (über die Selenkügelchen wird später noch einiges zu

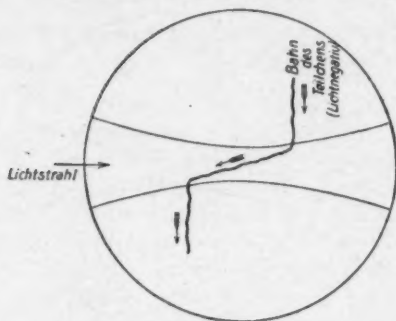


Fig. 8.

berichten sein), Salpetersäuretröpfchen bzw. Zersetzungsprodukte derselben in atmosphärischer Luft, Nebeltröpfchen (erzeugt durch Durchleiten von Stickoxyden durch Wasser); ausgezeichnete Demonstrationsobjekte sind die Rauchpartikel einer Zigarre oder Zigarette, Verbrennungsprodukte des Holzes usw.¹⁾

Zu Grundversuch I und II.

Ohne über die Natur der Erscheinungen damit etwas aussagen zu wollen, bezeichnen wir die Probekörper dieser Größenordnung, welche Bewegungsimpulse *im Sinne* der Fortpflanzungsrichtung der Strahlung erhalten, als *lichtpositive*, solche, welche

1) *Nachtrag bei der Korrektur*: Zum Lichte werden ferner geführt Jodkügelchen verdampft in N, ebenso Wismut, Thallium, Phosphor, Blei, alle hergestellt durch Verdampfung der Substanz in reinstem trockenstem Stickstoff. Die Wirkung auf Blei ist sehr schwach. Bezüglich des Verhaltens von Tellur, Arsen, Antimon vgl. die Fußnote p. 92.

dieser Richtung *entgegenlaufen*, als *lichtnegative*. Die Figg. 2 und 3 stellen die Zeichnung solcher Bahnen dar. Der Pfeil gibt die Einfallsrichtung der Strahlung an.

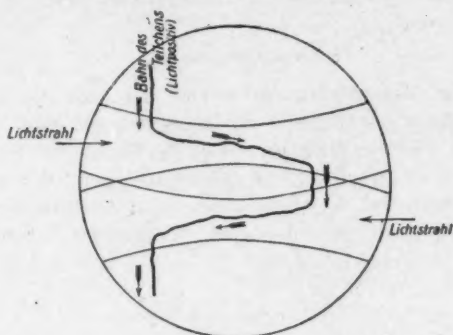


Fig. 4.

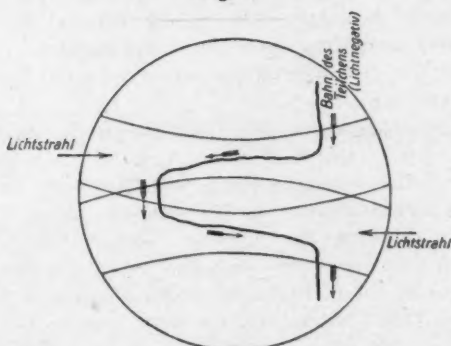


Fig. 5.

Versuch III und IV.

Die beiden Strahlenkegel werden übereinander justiert. Die Figg. 4 und 5 zeigen die Bahnen eines lichtpositiven (z. B. Silber) bzw. eines lichtnegativen (z. B. Selen) Probestkörpers. Diese fallen zunächst vertikal nach abwärts, geraten in den Kegel des Strahles 1 und werden in demselben je nach Materieart in seine Richtung oder entgegengesetzt getragen; nach Verlassen des Strahles 1 fallen sie im unerleuchteten Raume wieder vertikal nach abwärts, um im Bereiche des

Strahles 2, welcher sich der Richtung des Strahles 1 entgegengesetzt fortpflanzt, wieder von der Strahlung fortgeführt zu werden. Auf diese Weise beschreiben die Probekörper die in den Figuren reproduzierten U-förmigen Bahnen.

Grundversuch V.

Es gibt Materiepartikel, welche sich mit der mir bisher zur Verfügung gestandenen Strahlungsenergie und in der beobachteten Größenordnung weder im Sinne der einfallenden Strahlung noch dieser entgegengesetzt bewegen. Wir bezeichnen diese als *lichtneutral*. Vertreter dieser sind: Wassernebeltröpfchen im Sauerstoff, hergestellt durch Elektrolyse, ebenso solche Tröpfchen in Wasserstoff usw.

Grundversuch VI.

In einem Gemische lichtpositiver und lichtnegativer Materie werden durch den intensiven Strahl Partikel dieser beiden Materiearten *gleichzeitig einander entgegengeführt*. Solche Versuche habe ich mit Mischungen von Gold und Rauch, Silber und Schwefel ausgeführt.¹⁾

Ein eigentümlicher Spezialfall dieser Erscheinung liegt bei *Selen* vor. Durch Verdampfung in reinstem Argongase hergestellte Selenkügelchen verhalten sich außerordentlich stark lichtnegativ. Jedoch entsteht unter Umständen durch Verdampfung bei höherer Temperatur eine Selen-suspension, bei der sich einzelne Selenkügelchen mit für Selen typisch roter Farbe besonders intensiv lichtpositiv bewegen, während gleichzeitig die lichtnegative Bewegung der anderen Selenkügelchen anhält. Es scheint sich hier um eine allotrope Modifikation des Selens, die sich lichtpositiv verhält, zu handeln. Die Erscheinung ist zurzeit in näherer Untersuchung.²⁾

1) Ebenso kann leicht beobachtet werden, daß ein Partikel ein anderes von derselben Materialart wegen bedeutend größerer Geschwindigkeit in benachbarter Bahn überholt.

2) *Nachtrag bei der Korrektur*: Ähnliches Verhalten wie die Selenkügelchen zeigen Tellur-, Arsen-, Antimonkügelchen, erzeugt durch Verdampfen in kleinen Quarzröhren in reinstem trockenstem Stickstoff oder Wasserstoffgas. Auch bei diesen Substanzen gibt es Modifikationen,

Es kann also das beobachtete Phänomen der lichtpositiven und lichtnegativen Bewegung ersichtlich nicht durch Strömungen des umgebenden Gases erklärt werden.

Nachfolgende Fig. 6 stellt die gleichzeitig erfolgende Bewegung eines lichtpositiven und eines lichtnegativen Teilchens dar.

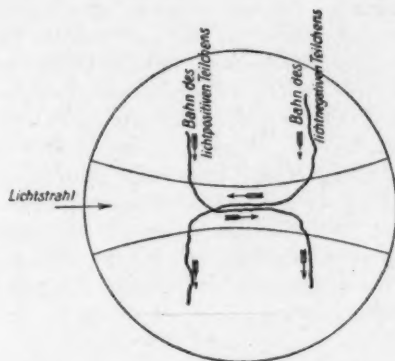


Fig. 6.

Es werden also Substanzen durch das Licht geschieden.

Grundversuch VII.

Die beobachtete Erscheinung der Fortbewegung der Materie im Lichte, will ich der Kürze halber Photophorese nennen.

Wir legen uns nun die Frage vor, wovon die Photophorese abhängt bzw. welcher Natur die Kräfte sind, welche die Photophorese bewirken. Sind die photophoretischen Kräfte insbesondere solche erster oder zweiter Art?

Hängt die Erscheinung z. B. von der elektrischen Ladung der Probekörper ab oder nicht?

Durch Verdampfung hergestellte Probekörper (Schwefel, Quecksilber, Selen) sind beim Fehlen anderer ionisierender Wirkungen vollkommen ungeladen und bleiben es auch in

die sich lichtpositiv bzw. lichtnegativ verhalten. Sie zeichnen sich alle durch starke Effekte aus. Eine Detailuntersuchung über Selen und Schwefel durch I. Parankiewicz wird in kurzer Zeit hier veröffentlicht werden.

unserem Lichtstrahle vorbeschriebener Art. Es ließe sich jede Auf- oder Abladung bei jedem einzelnen Probekörper sofort konstatieren.

Die lichtpositive wie lichtnegative Photophorese ist auch bei vollkommen ungeladenen und auch so bleibenden Probekörpern vorhanden.

Die Probekörper werden nunmehr mit einem ionisierenden Präparate aufgeladen, so daß sie positive oder negative Ladung tragen. Die Erscheinung der Photophorese wird durch den Umstand, daß dieselben Probekörper nunmehr Ladungen tragen, weder qualitativ noch quantitativ geändert. Denn wird die Geschwindigkeit der Bewegung eines geladenen oder ungeladenen Probekörpers im Lichtstrahle bestimmt, sodann die elektrische Ladung desselben Probekörpers geändert und seine Geschwindigkeit im Lichtstrahle erneuert bestimmt, so zeigt sich, daß die Geschwindigkeit, mit der das Teilchen im Lichtfelde bewegt wird, von der elektrischen Ladung des Probekörpers unabhängig ist.

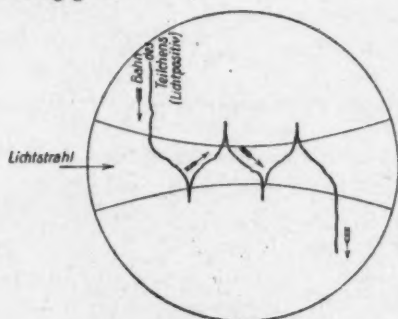


Fig. 7.

Die Photophorese hat also nichts zu tun mit der elektrischen Ladung der Probekörper bzw. mit deren Auf- und Abladung. Die Photophorese kann daher ebensogut an geladenen wie an ungeladenen Probekörpern untersucht werden.

Versuch VIII.

Ein geladener Probekörper kann durch ein vertikales elektrisches Feld beliebig oft gehoben werden und fällt bei ausge-

schaltetem Felde wieder im Schwerfeld herab. Konzentrieren wir das Licht auf einen so bewegten Probekörper derart, daß die photophoretischen Kräfte wirksam werden, dann stellen die in beifolgenden Figg. 7 und 8 abgebildeten Bahnen die Bewegung eines lichtpositiven bzw. eines lichtnegativen Probekörpers dar.

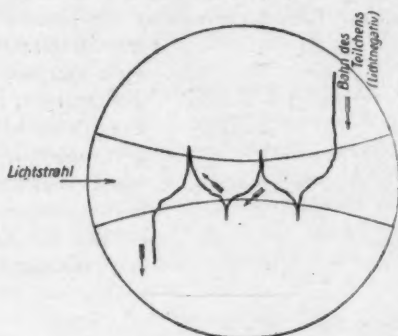


Fig. 8.

Versuch IX.

Man justiert beide einander entgegengerichtete Strahlen exakt in dieselbe Horizontale. Die Fallbewegung eines geladenen Partikels wird durch ein entsprechendes elektrisches Feld aufgehoben. Das Kügelchen wird im Raume gewissermaßen frei aufgehängt. Die Momentverschlüsse gestatten das gleichzeitige Abblenden des einen und das Öffnen des entgegengerichteten Strahles. Auf diese Weise kann ein lichtpositiver Probekörper in der Richtung der einfallenden Strahlen, ein lichtnegativer dagegen gegen die Richtung der einfallenden Strahlen oftmals hin- und hergeführt werden. Bei Probekörpern, bei welchen die photophoretischen Kräfte wesentlich größer sind als die vertikal wirkende Erdschwere, kann der Versuch auch bei ungeladenem Probekörper oder ohne daß die Erdschwere durch ein elektrisches Feld kompensiert wird, wiederholt durchgeführt werden. Denn er hat im Lichtstrahl eine große Strecke zurückgelegt, ehe er um ein merkbares Stück herabgefallen ist.

Versuch X.

Die Bewegung des Probekörpers wird durch den Strahl sofort eingeleitet. Sie wächst bzw. nimmt ab mit der Intensität des wirkenden Strahles. So wurden z. B. gleiche Wege von $11,8 \cdot 10^{-3}$ cm von einem lichtpositiven bzw. von einem lichtnegativen Körper in in nachfolgender Fig. 9 angeführten Sekunden zurückgelegt. Die kürzesten Zeiten beziehen sich auf die Zonen engster Einschnürung des Strahlenkegels, die Geschwindigkeiten nehmen

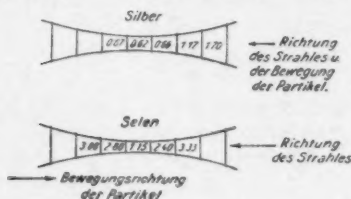


Fig. 9.

Brownsche Bewegung bedingten.

Versuch XI.

Die gleichen Erscheinungen sind auch in spektral zerlegtem Lichte oder in durch konzentrierte CuSO_4 -Lösung filtriertem oder in monochromatischem Lichte zu konstatieren. Allerdings wird bei geringerer Intensität der wirksamen Strahlen die Erscheinung entsprechend schwächer, doch lassen sich die Erscheinungen noch messend verfolgen.

Die Erscheinung hängt auch nicht von der schwachen Konvergenz des Doppelkegels des in Photographie 1, Taf. IV reproduzierten Strahles ab, denn sie tritt auch in dem in Photographie 2, Taf. IV reproduzierten Parallelstrahle auf.

Grundversuch XII.

Wir erniedrigen den Gasdruck stufenweise; es wurde dies vom Atmosphärendruck bis 14 mm Quecksilber ausgeführt. Die lichtpositiven Materieteilchen bleiben lichtpositiv, ebenso behalten die lichtnegativen Probekörper diese Eigenschaft bei. Die Geschwindigkeit der Photophorese im Felde des Lichtstrahles nimmt aber mit zunehmendem Grade der Verdünnung des umliegenden Gases wesentlich zu.

Die Erscheinung ist ferner unabhängig von der Art des den Probekörper umgebenden Gases. Die Photophorese in Wasserstoffgas ist z. B. dem geringeren Widerstande, den dieses Gas der Fortbewegung des Probekörpers entgegensetzt entsprechend, ersichtlicherweise bedeutend größer als die des gleichartigen Probekörpers in Stickstoff, in letzterem wieder größer als in Argon.

Wir gehen nunmehr zur quantitativen Bestimmung der Kräfte über, welche die Strahlung auf die Probekörper überträgt.

§ 4. Quantitativer Teil.

An einem solchen Probekörper konnte ich bisher nachfolgende Ortsänderungen erkennen: 1. Die gerichtete Bewegung infolge der Erdschwere. 2. Die gerichtete Bewegung der geladenen Probekörper infolge wirkender elektrostatischer Kräfte. 3. Die gerichtete Bewegung infolge der Einwirkung des Lichtstrahles (lichtpositive und lichtnegative Bewegung). 4. Die ungeordnete Brownsche Bewegung.

Zur Erforschung der sie hervorruhenden Kräfte müssen die Versuche so geleitet werden, daß jede einzelne Kraft durch entsprechende Abstufung oder Kompensation der übrigen Kräfte bzw. der von ihnen hervorgerufenen Ortsänderungen untersucht werden kann; die Brownsche Bewegung kann allerdings erfahrungsgemäß nur in geringem Maße (Druckänderung, Temperaturänderung) beeinflusst werden.

Will man z. B. elektrische Ladungen der Partikel messen, so wird man alle Steig- und Fallbeobachtungen nicht im intensiven Teile des Lichtkegels, in welchem sich die bewegenden Kräfte des Lichtes bemerkbar machen, ausführen, sondern im breiten, verhältnismäßig lichtschwachen Teile des Kegels bzw. in diffusem Lichte. Dort ist die Einwirkung der dritten Bewegung vollkommen zu vernachlässigen.¹⁾

Wir schreiten nun zur Berechnung der Kräfte, welche von der Strahlung auf den Probekörper ausgeübt werden.

Beschränken wir uns für den Augenblick auf ein geladenes Partikel oder Kügelchen und kompensieren die auf dieses wirkende Schwerkraft durch eine von einem vertikal nach aufwärts gerichteten Felde herrührende elektrische Kraft. Der

1) F. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 119. p. 836. 1910.

auf das Partikel wirkende Strahl ist horizontal gerichtet. Damit hätten wir jenen Fall experimentell realisiert, den Maxwell in § 798 seines Lehrbuches in dem Satze: „...konzentriertes elektrisches Licht werde wahrscheinlich einen noch größeren Druck ausüben als die Sonnenstrahlung, und es wäre nicht unmöglich, daß die Strahlen eines solchen Lichtes, wenn sie auf ein dünnes metallisches Blättchen, das im Vakuum fein aufgehängt ist, fallen, an diesem einen beobachtbaren mechanischen Effekt ausüben könnten“ aussprach.

Im Felde homogener Strahlung gerät dieses Kügelchen in gleichförmige, horizontale Bewegung und hat daher seine Endgeschwindigkeit im widerstehenden Mittel sofort erreicht.

Ein weiterer Spezialfall ist der, daß die von der Strahlung hervorgerufene Geschwindigkeit schon an und für sich so groß ist, daß die Fallgeschwindigkeit nur einen kleinen Bruchteil derselben beträgt oder gegen diese ganz verschwindet. Die Bewegung eines solchen Partikels erfolgt dann in horizontaler Bahn mit einer gleichförmigen Geschwindigkeit v_L , welche der auf das Partikel wirkenden Kraft proportional und mit ihr durch die Gleichung

$$(1) \quad v_L = B \mathfrak{P}_L$$

verknüpft ist. Hier ist B die Beweglichkeit, die Geschwindigkeit der Bewegung des Probekörpers im Gase bei der treibenden Kraft Eins.

Da diese Beweglichkeit sich durch drei verschiedene Methoden aus der Fallgeschwindigkeit unter Zugrundelegung der Widerstandsgesetze, aus der Farbe des abgelenkten Lichtes und aus der Brownschen Bewegung bestimmen läßt, so ist zufolge der Beziehung

$$\mathfrak{P}_L = \frac{v_L}{B}$$

die Bestimmung der Größe der Kräfte \mathfrak{P} lediglich auf die Messung der Geschwindigkeit zurückgeführt, mit der der Probekörper im homogenen Strahle bewegt wird und die Richtung der Kraft durch die Richtung der von ihr hervorgerufenen Geschwindigkeit gegeben.¹⁾

1) *Praktische Durchführung einer Messung.* — Bei dem durch Photographie I, Taf. IV gekennzeichneten Strahle ist die Wirkung der Strahlung in der engsten Zone groß, so daß bei vielen Partikeln die Kräfte

Damit ist die anscheinend komplizierte Aufgabe der Messung der von der Strahlung auf die Materie übertragenen bewegenden Kräfte auf eine einfache physikalische Messung,

der Strahlung diejenigen der Schwerkraft übertreffen. Daher erscheint es am einfachsten, ein Partikel zunächst nicht im intensiven Strahle, sondern außerhalb desselben in der diffusen, schwachen Beleuchtung des obern oder untern Gesichtsfeldes ins Auge zu fassen und dort eine Serie von Fallzeiten und Steigzeiten im Schwere- bzw. im elektrischen Felde zu messen. Wird dann das Partikel durch das elektrische Feld in den intensivsten Strahl gezogen oder dieser mit den drei Mikrometerschrauben so eingestellt, daß das Partikel in die engste Zone des Strahles zu liegen kommt, so wird der Probekörper von den Reaktionskräften des Strahlungsfeldes je nach der Art des Materials des Partikels entweder vom Lichte oder zum Lichte horizontal getragen. Durch Kommutieren der Strahlrichtung, (Öffnen bzw. Schließen der Momentverschlüsse) (p. 85) kann das Partikel mehrmals hin- und hergeführt und jedesmal die Passagezeit über eine horizontale Strecke gemessen werden. Bei genügender Apertur des auf das Teilchen scharf einstellbaren Beobachtungsmikroskopes ist im intensiven Strahle die Kernfarbe des von dem Partikel abgelenkten Lichtes leicht zu konstatieren. Damit sind experimentell alle jene Daten gegeben, welche zur Berechnung der Beweglichkeit des Partikels nach drei Methoden nötig sind.

Ein Beispiel illustriert den Fall: Silberkügelchen in reinem, trockenstem Stickstoff gemessen mit Objektiv AA, Apertur 0,3, Äquivalentbrennweite 17 mm, ein pars des Okularrasters $s = 11,8 \cdot 10^{-3}$ cm, Farbe des Kügelchens gelb.

Das Partikel wird im Sinne der Fortpflanzung der Strahlung durch das Gesichtsfeld getragen und braucht zur Passage der $11,8 \cdot 10^{-3}$ cm voneinander entfernten, aufeinander folgenden Strichmarken des Okulars 0,67, 0,62, 0,66, 1,17, 1,70 Sek.; im homogenen intensiven Lichtfelde bewegt sich daher das Kügelchen mit einer Geschwindigkeit

$$v_L = \frac{11,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}}{0,62 \text{ sec}} = \dots$$

Durch Kommutieren der Strahlenrichtung wurde das Partikel wieder in die entgegengesetzte Richtung zurückbefördert, hatte aber den intensiven Teil des Strahles bereits verlassen, so daß die Zeiten über die Rasterabschnitte im entgegengesetzten Strahle 3,00, 1,6, 2,1 Sek. betrugen. Sodann wurde das negativ geladene Partikel aus dem Bereiche intensiver Strahlung gezogen und überdies der intensive Teil des Strahles mittels der Mikrometerschraube aus dem Gesichtsfelde gebracht, so daß das Teilchen in diffusum Lichte sichtbar blieb; so wurde es dann von den Kräften der Strahlen nicht affiziert und konnte einer Serienmessung von Steig- und Fallzeiten unterzogen werden (vgl. Anhang: Messungsprotokoll Nr. 17, p. 130). In vielen Fällen wurde nach solchen Serienmessungen nochmals eine Strahlungsmessung ausgeführt, indem die beiden

auf die Messung der Geschwindigkeit, zurückgeführt, mit der sich ein Körperchen im mikroskopischen Gesichtsfelde bewegt.

Die Aufgabe wird aber nicht komplizierter, wenn die auf das Partikel wirkende Schwerkraft von der Größenordnung der von der Strahlung übertragenen Kraft ist.

Es setzt sich in diesem Falle die Geschwindigkeit v_f des Teilchens zufolge der Schwerkraft mit der Geschwindigkeit v_L als Wirkung der Lichtkräfte vektoriell zusammen.

Es gilt dann

(2)

$$\begin{cases} v_f = B m g, \\ v_L = B \mathfrak{P}_L, \end{cases}$$

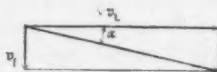


Fig. 10.

so daß durch Messung der Geschwindigkeit des Teilchens in der gegen den Horizont geneigten Bahn und durch Messung des Neigungswinkels α bei Kenntnis der Beweglichkeit sowohl das Gewicht als auch die Strahlungskraft ermittelbar ist.

Schließlich kann man z. B. auch ein Partikel vom Gewichte mg von einem vertikal nach aufwärts gerichteten Strahle treffen lassen.

Unter diesen Voraussetzungen lauten die Bewegungsgleichungen:

(3)

$$\begin{cases} mg = \frac{1}{B} v_f, \\ \mathfrak{P}_L - mg = \frac{1}{B} v, \end{cases}$$

worin v_f die Fallgeschwindigkeit bloß unter dem Einflusse der Erdschwere, v die Steiggeschwindigkeit bei dem durch die Schwerkraft teilweise kompensierten Lichtdrucke bedeutet. Hierin sind v_f und v meßbar, B nach einer erörterten Methode bekannt, so daß aus den beiden Gleichungen mg und \mathfrak{P}_L berechenbar sind.

Dieser Versuch scheint darum von besonderem Interesse zu sein, weil er eine experimentelle Nachahmung der der Theorie der Kometenschweife zugrunde gelegten Vorgänge darstellt (vgl.

Strahlen durch die sechs Mikrometerschrauben wieder mit ihren intensivsten Teilen auf das Partikel eingestellt wurden. Die derart gemessenen Daten sind ausreichend, um nach allen drei eingangs erörterten Methoden die Beweglichkeit und damit die von der Strahlung übertragene Kraft und auch die Ladung des Probekörpers zu errechnen.

Svante Arrhenius, Bredechin). Da wir in dem Grundversuche auch Probekörper fanden, die sich zum Lichte bewegen, so werden nicht nur jene Kometenschweife erklärlich, die sich von der Sonne ab-, sondern auch solche, welche sich dieser zuwenden.

Es wären auf diesem Wege also auch Schlüsse über die chemische Beschaffenheit der Kometenschweife nicht ausgeschlossen.

§ 5. Silberkugeln im Lichtfelde.

Um aus den Versuchen, welche die Bewegung der Silberkugeln im Felde des Lichtstrahles aufklären, einen Anhaltspunkt über die Abhängigkeit der photophoretischen Kräfte von der Größe dieser Silberpartikel zu gewinnen, ordnen wir alle Messungen an solchen Kugeln nach steigenden Fallgeschwindigkeiten, d. h. nach steigender Kugelgröße.

Diese Reihenfolge der Partikeln wurde schon l. c.¹⁾ angegeben, als die Fallzeiten der Kügelchen mit den Farben des von ihnen ausgestrahlten Lichtes in Zusammenhang gebracht wurden. In nachfolgender Tabelle ist zu jedem Partikel noch die Geschwindigkeit v_L hinzugefügt, mit der es im Sinne des Lichtstrahles fortgeführt wurde.

Tabelle
der Farben, Fallgeschwindigkeiten v_f und Geschwindigkeiten
im Lichtstrahle v_L .

Silberkugel Nr.	1	22	15	14	16	17	19	18	21	4
Farbe des abgebeugten Lichtes	grün- gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb m. Stich ins Orange	gelb m. Stich Orange	orange- gelb	orange
Fall- geschwindigkeit $v_f \cdot 10^3 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	1,23	1,47	1,57	1,69	1,99	2,32	2,33	2,39	3,32	3,86
Geschwindigkeit der Bewegung vom Lichte $v_L \cdot 10^3 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	2,11	4,67	4,82	11,24	11,23	18,15	11,68	12,55	7,33	7,08

1) F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. 56. p. 52. 1918.

Mit zunehmender Fallgeschwindigkeit verschiebt sich die Farbe des von den Partikeln abgelenkten Lichtes zu längeren Wellenlängen. Langsam fallende Partikel erschienen gelbgrün, die nächst rascheren gelb, die folgenden orangegelb und schließlich die raschesten orange; kleinere Partikel können kurzwelligere Strahlen zerstreuen, während die langwelligeren Strahlen um das Partikel gleichsam noch herumwogen und in ihrer geradlinigen Ausbreitung durch das Hindernis nicht gestört werden.

Vergleicht man mit diesen Reihen der gemessenen Fallgeschwindigkeiten jene Geschwindigkeiten, mit welchen die Partikel im Sinne des Lichtstrahles fortgeführt wurden, dann erkennt man, daß *die Geschwindigkeiten im Lichtstrahle von dem den kleinsten Partikeln zugeordneten Werte $2 \cdot 10^{-3}$ cm/sec bei den Partikeln mittlerer Größe zu einem Maximum $18 \cdot 10^{-3}$ cm/sec anwachsen, um bei den größten Partikeln wieder auf einen Wert $7 \cdot 10^{-3}$ cm/sec herabzusinken.*

Wir kommen zu dem wichtigen Ergebnisse, daß ein deutlich ausgeprägtes Maximum der Fortführungsgeschwindigkeit im Lichtstrahle für bestimmte mittlere Fallgeschwindigkeiten oder für bestimmte mittlere Partikelgrößen vorhanden ist.

Damit ist die Frage der Abhängigkeit der Lichtkräfte von der Größe des affizierten Probekörpers an einem Materiale in einer Größenordnung erörtert.

Wir können nun die grundsätzliche Frage entscheiden, ob die lichtpositiven und lichtnegativen Kräfte solche erster oder zweiter Art im Sinne unserer einleitend erörterten Gesichtspunkte darstellen.

§ 6. Untersuchungen über die Natur der lichtpositiven und lichtnegativen Bewegungsursachen.

Den grundlegenden Anhaltspunkt in dieser Frage wird die Abhängigkeit der Erscheinungen vom Gasdrucke geben. Das qualitative Experiment XII zeigte, daß die durch die Strahlung hervorgerufenen Bewegungserscheinungen vom Druck des Gases insofern unabhängig sind, als sowohl lichtpositive wie lichtnegative Probekörperchen der bisher untersuchten Größenordnung bei Abnahme des Druckes des umgebenden Gases ihre Eigenschaft, sich je nach der Materialart lichtpositiv oder lichtnegativ zu verhalten, beibehalten. Diese

Tatsache wollen wir durch eine zahlenmäßige Untersuchung ergänzen und sehen, ob die vom Lichte herrührenden Erscheinungen von einer Kraft zweiter Art beeinflusst werden.

In jedem Falle wird die Bewegung eines Kügelchens unter dem Einflusse der Lichtkraft durch die Gleichung

$$\mathfrak{P}_L = \frac{v_L}{B}$$

beschrieben werden; B ist eine der Reibung im Gase entsprechende Größe, die vom Radius des Kügelchens und infolge der auftretenden Gleitung vom Gasdrucke abhängig ist. Diese Abhängigkeit wird, wie bereits erwähnt, erst bei Drucken bemerkbar, bei welchen die sogenannte mittlere molekulare Weglänge des Gases mit dem Radius des Kügelchens vergleichbar wird.

Rührt die vom Kügelchen unter dem Einflusse des Lichtes erreichte Geschwindigkeit v_L nur von Kräften erster Art und nicht von Einwirkungen des umgebenden Gases (Kräften zweiter Art) her, so muß das Experiment die Unabhängigkeit der Größe dieser Kräfte \mathfrak{P}_L vom Gasdrucke ergeben, wenn die Gleitung berücksichtigt wird.

Tritt aber eine Abhängigkeit der Kräfte \mathfrak{P}_L vom Gasdrucke ein, dann sind die von der Strahlung übertragenen Kraftwirkungen zumindest zum Teil vom umgebenden Gase bzw. von Sekundärwirkungen herrührend. (Bewegung der Materie als Folgeerscheinung der Bewegung von Gasschichten um die Partikel, Crookes'sche Kräfte, Radiometerkräfte oder andere hypothetische Kräfte.)¹⁾

Die die Kräfte zweiter Art betreffende experimentelle Literatur ist zwar äußerst umfangreich²⁾, jedoch zu einer einheitlichen Behandlung im Hinblick auf theoretische Ausbeute wenig geeignet. Die experimentelle Literatur über die Kräfte erster Art beschränkt sich dagegen lediglich auf die Bestätigung des Maxwell'schen Strahlungsdruckes durch Lebedew³⁾ und ferner durch Nichols und Hull.⁴⁾ Um so be-

1) Solche Versuche wurden bis 16 mm Hg geführt. Zu noch kleineren Drucken überzugehen, ist bloß eine Frage der Geduld. Doch lohnt es sich kaum, da für Probekörper unserer Größenordnung das Gas bei diesen Drucken schon als hochvakuiert zu betrachten ist.

2) Vgl. u. a. nur Poggendorff, Beiblätter 1. p. 73. 1877.

3) P. Lebedew, Die Druckkräfte des Lichtes. Ann. d. Phys. 6. p. 433. 1901; 32. p. 411. 1910.

4) E. F. Nichols u. G. F. Hull, Ann. d. Phys. 12. p. 223. 1903.

stimmter sind aber die bisher über die Kräfte erster Art gemachten theoretischen Aussagen.

Wir wollen nun versuchen, die experimentellen Arbeiten über den Strahlungsdruck als Kräfte erster Art kurz von einem einheitlichen Standpunkte (Größe des durch Einstrahlung bewegten Körpers im Vergleich zur mittleren molekularen Weglänge des diesen umgebenden Gases) aus zu betrachten, ein Gesichtspunkt, der bisher unerörtert blieb, um uns zu vergegenwärtigen, was zur Scheidung der beiden obigen Kraftwirkungen bei den Versuchen Lebedews und Nichols u. Hulls beitragen könnte.

Lebedew hat eine alleinige Wirkung der Lichtkräfte (Kräfte erster Art) durch hohes bis 0,0001 mm Hg getriebenes Vakuum, dem eine mittlere Weglänge der Gasmolekeln von ca. 70 cm entspräche, zu erreichen gesucht. Die Flügel einer Torsionswaage, die er mit konzentriertem Lichte bestrahlte, hatten einen Durchmesser von 0,5 cm, eine Dicke von 10^{-1} bis 10^{-2} cm.¹⁾

Die Dimension des Körpers, den er durch Strahlung in Bewegung setzte, war demnach klein gegen die mittlere Weglänge der Molekeln des Gases, in welchem diese auf der Drehwaage in Bewegung gesetzt werden sollten.

Lebedew kam zu dem Schlusse, daß die auf Metallflügel einwirkenden Kräfte zweiter Art im Sinne unserer Definition innerhalb seiner Beobachtungsfehler gleich Null zu setzen seien.¹⁾

Bei den Versuchen von Nichols und Hull dagegen hatten die Flügel einen Durchmesser von 1,28 cm, eine Dicke von $1,7 \cdot 10^{-2}$ cm und ein Gewicht von 0,51 mg. Die Oberfläche der Flügel war versilbert, um ein möglichst hohes Reflexionsvermögen zu erreichen. Durch die geringe Absorption der Wärme wird ein Ansteigen der Temperatur auf der Flügeloberfläche vermieden.

Um unter den möglichen Kraftwirkungen, die bei der Aufhängung von solch großen Flügeln und ihrer einseitigen

1) Solche Kräfte waren der Temperaturdifferenz zwischen belichteter und unbelichteter Seite des Flügels proportional oder für zwei Flügel von gleichem Materiale und Oberfläche der Dicke der Flügel proportional. Eine Korrektur schien ihm nur bei platinerten (geschwärzten) Flügeln nötig. Bei Metallflügeln war die Radiometerwirkung gegen alle Erwartung verschwindend klein und gar nicht zu berücksichtigen.

Bestrahlung im gaserfüllten Raume in Betracht kommen, die Wirkung des „Strahlungsdruckes“, also die Kraftwirkung erster Art, abschätzen zu können, mußten die Autoren den nachfolgenden Umständen Rechnung tragen:

1. Da es unmöglich ist, ein solches Scheibchen absolut vertikal aufzuhängen, könnten aufsteigende Luftströmungen je nach der Stellung des Scheibchens eine saugende oder abstoßende Wirkung ausüben.

2. Es könnte die einseitige Erwärmung der Flügel eine sogenannte Radiometerwirkung zur Folge haben.

Die Autoren arbeiteten bei verschiedenen Gasdrucken und kamen zu dem Schlusse, daß bei 16 mm Hg Druck die Einwirkung des die Flügel umgebenden Gases ein Minimum sei.

Die Versuchsverhältnisse liegen hier aber anders als bei den Lebedewschens Versuchen, denn hier sind die Dimensionen der Flügel sehr groß gegen die mittlere Weglänge der Gasmolekeln, welche bei diesem Drucke noch $5 \cdot 10^{-4}$ cm beträgt.

Nichols und Hull schlossen ferner, daß der Strahlungsdruck (Kräfte erster Art) seinen vollen Wert sofort erreichen müsse, wogegen Kräfte zweiter Art (Einflüsse des umgebenden Gases) zuerst unmerklich klein sein müßten und sodann mit der Dauer der Bestrahlung anwachsen.

Sie suchten daher die konstante Kraftwirkung (Kraft erster Art) von diesen Kräften zweiter Art, die mit der Zeit ihre Intensität wechseln, zu trennen; nach ihren Ergebnissen wären die Kraftwirkungen zweiter Art bei 16 mm Hg ein Minimum.

Gegen alle diese Versuche scheint nun in der Messung von Kräften an Kugeln im Gase schon darin ein Fortschritt gelegen, daß die Kugel derjenige Körper ist, dessen Beweglichkeit im Gase von bestimmtem Drucke genau bekannt ist. Zudem fallen alle aus der Aufhängung resultierende und nur schwierig zu berücksichtigende Kräfte mit einem Schlage weg. Denn eventuelle durch Erwärmung der Kugel bewirkte nach aufwärts treibende Kräfte sind, wie G. Jäger berechnet hat, bei diesen Probekügelchen unmerkbar klein.¹⁾ Auch können

1) G. Jäger, Wiener Akademieberichte 123. p. 867. 1914. Vgl. ferner Fußnote dieser Abhandlung p. 122. Experimentell wurde diese Tatsache von D. Konstantinowsky (vgl. hier Fußnote p. 123) erwiesen.

Radiometerkräfte bei so kleinen Probekörpern keine Rolle mehr spielen, weil erstens eine Temperaturdifferenz zwischen beleuchteter und unbelichteter Seite füglich nicht mehr angenommen werden kann und zweitens weil die Kügelchen schon bei Atmosphärendruck von der Größenordnung der mittleren Weglänge der sie umgebenden Gasmolekeln sind; schon bei geringen Evakuationsgraden sind diese Probekörper wesentlich kleiner als die mittleren Weglängen des sie umgebenden Gases. Das Maxwell'sche Grundexperiment ist in vollkommenster Form gelungen; denn das Kügelchen, an dem der Lichtdruck beobachtet wird, wird gleichsam durch die elektrostatischen Kräfte im Raume „aufgehängt“.

Wir wollen den Druck des Gases stufenweise herabsetzen und dabei die durch die Wirkung der Strahlung hervorgerufene Geschwindigkeit der Kügelchen, v_L , messend verfolgen.

Es wäre wohl am besten, die an einem und demselben Kügelchen im Lichtfelde bei verschiedenen Drucken hervorgerufene Geschwindigkeit zu messen. Dieser Versuch ist jedoch zunächst schwer ausführbar, weil ein Kügelchen, das man bei einem Drucke der Messung unterzogen hat, durch die Veränderung des Druckes leicht aus dem Gesichtsfelde geführt wird. Es wurde aber bereits erwiesen, daß Probekörper des gleichen Materials und gleicher Resonanzfarbe gleiche Beweglichkeit haben. Man kann daher die Abhängigkeit der durch die Lichtwirkung hervorgerufenen Kräfte vom Gasdrucke des Mediums auch verfolgen, indem man die Geschwindigkeiten von vielen Partikeln gleichen optischen Verhaltens bei gleicher Intensität der wirksamen Strahlung und verschiedenen Gasdrucken bestimmt.

Zu diesen Versuchen wählte ich als Repräsentanten der lichtpositiven Probekörper *Silberkugeln* in Stickstoff von der Größenordnung Radius $a = 10^{-5}$ cm.

Als Repräsentanten von lichtnegativen Probekörpern sollen *Schwefelkugeln*¹⁾ in Argon verwendet werden, welche ich

1) Solche Schwefelpartikel habe ich auf einem Objektträger niedergeschlagen und mit Apertur 0,95 mikrophotographiert. Die photographischen Reproduktionen 2 u. 3 Taf. II beweisen die exakte Kugelgestalt. Läßt man solche kugelförmige Niederschläge auf der Glasplatte unberührt, dann springen erst nach 10—12 Stunden die aus Photographien 4 u. 5 Taf. III ersichtlichen Schwefelkristalle ein, die sich aus den Kugeln der Umgebung aufbauen. Diese Kristalle sind gleichzeitig das beste Test-

durch Verdampfen von Schwefel in einem kleinen Siederohr in reinstem trockenstem Argongase herstellte. Dabei wurden hierzu nur lichtorange bzw. weiße Kügelchen mit Radius $2 \cdot 10^{-5}$ cm verwendet, welche von den Strahlungskräften stark affiziert werden.

In Fig. 11 sind die Mittelwerte der Zeiten, welche die Probekörper zur Passage über dieselbe Strecke $11,4 \cdot 10^{-3}$ cm

objekt für die Kugelform der übrigen Partikel; man beachte die scharfen Spitzen und Kanten dieser kleinen Kristalle. Auch bei Selen ist die exakte Kugelform der Probekörper mit Apertur 1,3 bei Einbettung der auf Glas niedergelagerten Probekörper nachweisbar. Die Kugeln selbst zeigen bis zu den Wellenlängen des Lichtes herunter Karminfarbe (Radde Farbenskala Karmin *fgh*). Die kleinen Kügelchen zeigen im Dunkelfelde die bekannten Resonanzfarben.

Um den einheitlichen Zusammenhang zwischen Fallgeschwindigkeit der Schwefelkügelchen und der Farbe des von denselben im Dunkelfelde abgelenkten Lichtes zu erforschen, habe ich und G. Laski die Fallgeschwindigkeit vieler farbiger Schwefelkügelchen in reinstem trockenem Argongase im Dunkelfelde gemessen. Seither hat I. Parankiewicz (Physik. Zeitschr. 18. p. 567. 1917) sich der Aufgabe unterzogen, den Zusammenhang von Farbe und Fallgeschwindigkeit der Schwefel-, Selen- und Quecksilberkugeln in einer eigenen Spezialuntersuchung theoretisch und experimentell festzustellen, welche zu Resultaten führte, die mit meinen ursprünglichen in nachfolgender Tabelle wiedergegebenen übereinstimmen.

Schwefelkugeln in Argongas.
Fallstrecke $11,4 \cdot 10^{-3}$ cm.

Farbe des von den Kügelchen abgelenkten Lichtes	Fallgeschwindigkeit $v_f \cdot 10^3 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	Radius $\cdot 10^6$ cm berechnet nach Stokes-Cunningham
hellglänzend; Eigen- farbe des Schwefels	3,99	3,8
weiß	1,95	2,8
weiß; Stich ins Orange	1,32	2,2
tiefgelb	0,70	1,5
gelbgrün	0,56	1,3
grün	0,42	1,1
blau	0,32	0,9

Es folgt also, daß sich der abnehmenden Fallgeschwindigkeit der Schwefelkugeln die Farbe des von ihnen abgelenkten Lichtes in eindeutiger Reihe von längeren zu kürzeren Wellen zuordnet, so daß Schwefelkügelchen gleicher Farbe gleiche Beweglichkeit zukommt. Naturgemäß gestatten nur kleine Kugeln derartige Aussagen, weil alle größeren Schwefelkugeln die Farbe des Schwefels zeigen.

benötigten, als Funktion des Gasdruckes aufgetragen; der Verlauf zeigt, daß bei abnehmendem Gasdrucke die Passagezeiten sowohl der lichtpositiven (Silber) wie lichtnegativen (Schwefel) Probekörper stark abnehmen; man beachte, daß beide Kurven zum Koordinatenursprung gerichtet sind und daher darauf hinweisen, daß *solch kleine Probekörper bei sehr kleinen Drucken von der Strahlung mit sehr großer Geschwindigkeit in oder gegen die Richtung der Strahlung geführt werden.*

Passagezeiten in Sek. über die Strecke $11,8 \cdot 10^{-3}$ cm als Funktion des Gasdruckes.

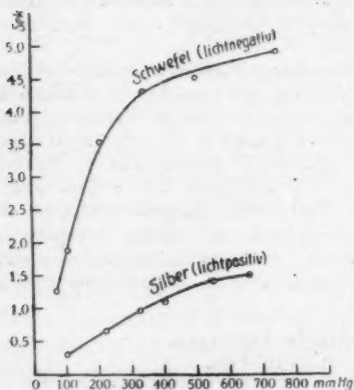


Fig. 11.

Nunmehr können die Beweglichkeiten der Kügelchen für diese Drucke und infolgedessen auf Grund der Gleichung (1), p. 98, auch die Kräfte bestimmt werden, welche bei normalem und bei vermindertem Drucke von der Strahlung auf die Kügelchen übertragen werden.

Die nachfolgende Tabelle enthält für solche Silberpartikel die mittleren Geschwindigkeiten v_L im Lichtstrahle, die Beweglichkeit dieser Kügelchen für Stokes-Cunningham $f=0$, sowie die so auf Grund von

$$\mathfrak{P}_L = \frac{v_L}{B}$$

für verschiedene Drucke berechneten Kräfte in Kolonne 4.

Die auf Silberkugeln der Größenordnung $1 \cdot 10^{-5}$ cm ausgeübten Kräfte \mathfrak{P}_L im Lichtdrucke sind durchaus von der Größenordnung $1 \cdot 10^{-10}$ Dyne.

Die Konstanz dieser Kräfte bei Verminderung des Gasdruckes ist überraschend,

Nur die letzte Beobachtung bei 100 mm Hg-Druck weicht um 9 Proz. ab. Aber auch dieses Ergebnis liegt ganz im Sinne unserer Ausführungen; denn bei 100 mm Quecksilberdruck ist, im Bilde der kinetischen Theorie gesprochen, die

Tabelle.

Die Abhängigkeit der von der Strahlung auf Silberkugeln ausgeübten Kraft vom Drucke des Gases. ($T = 294^\circ$; $a = 8 \cdot 10^{-6}$ cm).

Druck in mm Hg	Geschwin- digkeiten $v_L \cdot 10^3$ im Lichtstrahle	Stokes-Cunningham $f = 0$		Abwei- chungen vom Mittel	Knudsen-Weber		Abwei- chungen vom Mittel
		Beweg- lichkeit $B_{f=0} \cdot 10^{-9}$	$\mathfrak{P}_L \cdot 10^{10}$ Dyne		Beweg- lichkeit $B \cdot 10^{-9}$	$\mathfrak{P}_L \cdot 10^{10}$ Dyne	
760	7,9	0,073	1,08	+2%	0,072	1,09	+14%
550	8,4	0,089	0,94	-5,2	0,090	0,95	-1
400	10,4	0,108	0,96	-5,6	0,111	0,94	-2
320	12,1	0,126	0,96	-5,8	0,134	0,90	-6
220	17,6	0,166	1,06	+4,4	0,184	0,96	+0,1
100	35,8	0,321	1,11	+9,8	0,392	0,91	-5,9

mittlere Weglänge $7,7 \cdot 10^{-5}$ cm schon *erheblich größer* als die Dimension des bewegten Kügelchens. Es muß in diesem Falle statt der nach Stokes-Cunningham mit $f = 0$ definierten Beweglichkeit die in diesen Annalen 55, p. 10, Formel (5), angeführte Definition der Beweglichkeit eintreten, wie sie von Knudsen-Weber auf Grund rein mechanischer Versuche festgestellt wurden.

Tatsächlich ist nach dieser Definition der Beweglichkeit die Konstanz der Kräfte \mathfrak{P}_L auch für niedere Drucke genauer erfüllt, wie die Werte in der Tabelle p. 109 in der vorletzten Kolonne zeigen.¹⁾

Zu ganz denselben Ergebnissen führte die Erfahrung an den *lichtnegativen* Schwefelkügelchen vom mittleren Radius $2 \cdot 10^{-5}$ cm in reinstem Argongase; die diesbezüglichen Resultate sind in nachfolgender Tabelle angeordnet, in welcher dem jeweiligen Drucke der Kolonne 1 die gemessene lichtnegative Geschwindigkeit in Kolonne 2 und die nach Stokes-Cunningham definierte Beweglichkeit in Kolonne 3 zugeordnet ist.

Auch hier folgt die Konstanz der photophoretischen Kräfte $\mathfrak{P} = v/B$ in geradezu erstaunlicher Weise. Die Kraft fällt an Schwefelkugeln vom Radius $2 \cdot 10^{-5}$ cm in die Größenordnung $1,3 \cdot 10^{-10}$ Dyne. Die vorangeführten Messungen waren die ersten diesbezüglich unternommenen.

1) Hier weicht nur der erste Wert bei normalem Drucke ab. Dies ist wieder verständlich, weil bei diesem Drucke die Voraussetzungen der Knudsen-Weberschen Beweglichkeitsdefinition (mittlere Weglänge groß gegen den Radius der Partikel) noch nicht erfüllt sind.

Tabelle

über Abhängigkeit der lichtnegativen photophoretischen Kraft der Schwefelkugeln vom Gasdrucke.

Druck in mm Hg	Geschwindigkeiten $v_L \cdot 10^3$ cm im Lichtstrahl	Beweglichkeit $B \cdot 10^{-8}$ nach Stokes-Cunningham	$\mathfrak{P}_L \cdot 10^{10}$ Dyne	Abweichung vom Mittel in %
743	2,39	0,0169	1,41	+ 9,4
500	2,62	0,0194	1,35	+ 4,7
338	2,72	0,0230	1,18	- 8,5
203	3,36	0,0304	1,10	- 14,7
103	6,27	0,0483	1,30	+ 0,8
68	9,37	0,0679	1,38	+ 7,0

Neuerdings hat I. Parankiewicz¹⁾ die Abhängigkeit der verschiedenfarbigen Schwefelkugeln erneut in einer Spezialstudie bestimmt.

Ich gebe nach folgender Tabelle die Übersicht dieser Messungen an orange und blauen Kugeln, aus der die Konstanz der Kräfte \mathfrak{P}_L erhellt.

Tabelle

über lichtnegative photophoretische Kraft an Schwefelkugeln bei verschiedenen Drucken.

Druck in mm Hg	Orange Partikel (Radius = $19 \cdot 10^{-6}$ cm)		
	$v_L \cdot 10^3 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	$B \cdot 10^{-7}$	$\mathfrak{P}_L = \frac{v_L}{B} \cdot 10^{10}$ Dyne
760	1,70	1,77	0,96
496	1,97	2,10	0,94
354	2,23	2,40	0,93
143	3,93	4,20	0,94
55	8,08	8,90	0,91
	Blaue Partikel (Radius = $9 \cdot 10^{-6}$ cm)		
760	0,60	4,79	0,13
496	0,80	6,48	0,12
354	0,98	7,98	0,12
143	1,57	13,27	0,12
55	4,09	34,25	0,12

1) Die diesbezügliche ausführliche Abhandlung wird in den Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. und in diesen Annalen erscheinen. Vgl. meinen Vortrag „Zur Physik des millionstel Zentimeters“. Physik. Zeitschr. 18. p. 352—368. 1917.

Es ergibt sich also daraus das wichtige und für unsere Schlüsse bedeutsame Resultat, daß sowohl die lichtpositiven wie die lichtnegativen photophoretischen Kräfte \mathfrak{P} vom Drucke des das Kügelchen umgebenden Gases nicht abhängen und bloß durch die Intensität der Einstrahlung und die physikalische Beschaffenheit des Kügelchens bestimmt werden.

Wir haben es in diesem Falle mit Kräften erster Art im Sinne unserer einleitenden Auseinandersetzungen zu tun.¹⁾

Es fragt sich nun, inwieweit die Erklärung der beobachteten Tatsachen aus dem Rahmen der heute formulierten Theorien geschöpft werden kann. Die lichtpositiven Bewegungen könnten ihre Erklärung wohl aus den herrschenden Theorien finden. Sowohl Emissionstheorien wie Undulationstheorien der Strahlung lassen solche lichtpositive Bewegungen erwarten. Natürlich folgt sie auch aus den Maxwell-Hertz'schen Feldgleichungen sowie aus deren Erweiterungen im Sinne der Elektronentheorie von A. H. Lorentz.

Ganz anders ist es mit der aufgefundenen und in den Versuchen I—X und sodann in den §§ 3 und 6 besprochenen lichtnegativen Bewegung. Sie ist zunächst überraschend, stellt eine neuartige Erscheinung dar, die aber durch einfache Beobachtungen stets wieder reproduziert werden kann. Da sie bisher unbekannt war, kann sie in den Ansätzen der bisherigen Theorien auch noch nicht enthalten sein.

§ 7. Ist die lichtpositive Bewegung eine Wirkung des Maxwell'schen „Strahlungsdruckes“?

Wir gehen zur Erörterung der lichtpositiven Kräfte über.

Nach den Hypothesen, welche Bartoli und Boltzmann einführten, um die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes zu erhalten sowie nach der Maxwell'schen Theorie, übt ein auf

1) Sehr interessant scheint mir die Tatsache, daß bei lichtnegativen Selenkügelchen der lichtnegative Effekt zeitlich vollkommen konstant bleibt, dagegen bei gewissen lichtpositiven Selenkügelchen der lichtpositive Effekt in durch Messung verfolgbare Weise abnimmt. Es dürfte dies mit einer auch von anderen Seiten her bekannten Veränderungen der bezüglichen Selenmodifikation (Übergang in die stabilere Modifikation, Änderung der Eigenschaften des Selen durch Licht) zusammenhängen. (Vgl. darüber die demnächst erscheinende Spezialuntersuchung über den lichtpositiven und lichtnegativen Effekt von Schwefel und Selen von J. Parankiewicz.)

eine ebene Körperfläche auffallendes Bündel paralleler Strahlen einen Druck in der Richtung der Fortpflanzung der Strahlen aus. Die Theorie idealisiert die Beschaffenheit der Körperoberfläche und unterscheidet zunächst die absolut schwarze, die gesamte Strahlung absorbierende und die ideal spiegelnde, die gesamte Strahlung reflektierende Oberfläche des Körpers.

Auf einen ebenen kreisförmigen Teil der Oberfläche eines schwarzen Körpers vom Radius a wird ein Druck

$$\mathfrak{P}_{\text{schwarz}} = \pi a^2 \frac{S}{c} = \pi a^2 w$$

ausgeübt. Hierin bedeuten S die pro Sekunde einfallende und gänzlich absorbierte Energie, c die Lichtgeschwindigkeit und demgemäß w die Energiedichte der Strahlung.

Auf eine die Strahlung ideal reflektierende Fläche soll ein doppelt so großer Druck ausgeübt werden

$$\mathfrak{P}_{\text{reflekt.}} = 2 \pi a^2 w.$$

Je nach dem Reflexionsvermögen des Körpers liege der Druck zwischen diesen beiden Grenzfällen.

Betrachten wir zunächst anstatt ebener Körperflächen Kugeln, deren Radius so groß gegen die Wellenlänge der auffallenden Strahlung sei, daß die Beugung der Wellen vollkommen zu vernachlässigen ist, dann erleidet die absolut schwarze Kugel vom Radius a im Sinne der Fortpflanzung der einfallenden Strahlung einen Druck von der Größe

$$\mathfrak{P}_{\text{schwarz}} = \pi a^2 w.$$

Auch eine absolut reflektierende Kugel erleidet *nur denselben* Druck

$$\mathfrak{P}_{\text{reflekt.}} = \pi a^2 w.$$

Denn wohl wird in diesem Falle an der Stelle, wo die reflektierende Kugel von der Strahlung zuerst getroffen wird, ein doppelt so starker Druck ausgeübt als auf eine vollkommen schwarze Kugel; nach den Seiten hin nimmt aber dieser Druck viel rascher ab, weil bei flachen Inzidenzen die Druckwirkung der reflektierten Welle die der einfallenden zum Teil wieder aufhebt, wie Schwarzschild schon auseinandersetzte.

Diese Kräfte \mathfrak{P} sind identisch mit dem Maxwellschen „Lichtdruck“, und man kann den Ansatz über die Größe des auf große Kugeln ausgeübten Lichtdruckes, wenn unter W der Mittelwert der Energie, die in der Längeneinheit des die Kugel umschließenden Kreiszyinders enthalten ist, verstanden wird, gemäß der Gleichung

$$(4) \quad V = \frac{\mathfrak{P}_L}{\pi a^2 w} = \frac{\mathfrak{P}_L}{W} = 1$$

auch folgendermaßen aussprechen: Bei großen Kugeln ist das Verhältnis V des Lichtdruckes zur auf die Kugel auffallenden Energie W gleich Eins.

Wenn aber die Kugeln in ihren Dimensionen an die Lichtwellen heranreichen, dann spielt in diesem Probleme die Beugung eine entscheidende Rolle.

Über diesen Gegenstand schrieb Schwarzschild eine mathematische Studie „Über den Druck des Lichtes auf kleine (die Strahlung absolut reflektierende) Kugeln“, welche Debye später auf Kugeln beliebigen Materials erweiterte, und bemerkte einleitend: „Irgendwo in der Welt muß es ja vorkommen, daß ein kleines Teilchen im leeren Raume dem Drucke des Lichtes ausgesetzt ist, und daher ist dem Resultate der Rechnung in jedem Falle die physikalische Anwendbarkeit gewiß.“

Für vollkommen reflektierende Kugeln hat er dortselbst das Verhalten folgendermaßen gekennzeichnet:

„Das Verhältnis V des Lichtdruckes \mathfrak{P}_L zur einfallenden Energiemenge $W = \pi a^2 w$ steigt von dem für große Kugeln gültigen und auch von Svante Arrhenius benutzten Werte 1 zunächst langsam an, wenn man den Kugelradius verkleinert. Ist der Kugelhalbmesser etwa auf ein Drittel der Wellenlänge herabgesunken, dann erfolgt ein merkwürdiges rapides Anwachsen, welches bei Kugeln von ca. $\frac{1}{6}$ Wellenlänge Halbmesser zu einem Maximum bei 2,5 führt. Bei weiterer Verkleinerung des Kugelhalbmessers sinkt das Verhältnis V noch plötzlich ab, als es vorher angestiegen ist. Für Kugelradien vom Zehntel der Wellenlänge ist es bereits wieder unter die Einheit zurückgegangen und nimmt alsbald wieder verschwindend kleine Werte an.“

Aus dieser Schwarzschild'schen Kurve folgt etwa bei der mittleren Wellenlänge $7 \cdot 10^{-5}$ cm für das Verhältnis

$$V = \frac{\mathfrak{P}_L}{W}$$

als Funktion des Kugelradius ein Maximum für Kugeln vom Radius um $10 \cdot 10^{-6}$ cm. In den Versuchen p. 101 wurde ohne jeden Hinblick auf diese Theorie das Vorhandensein eines Maximums der Geschwindigkeit der Silberkugeln bestimmter Größe im Lichtfelde beobachtet.

Auf Grund des Schwarzschild'schen Maximums läßt sich also, wie vorausgesehen, eine erneuerte Größenbestimmung der Silberkugeln durchführen, ohne daß die einfallende Lichtenergie bestimmt zu werden braucht.

Wohl kommt Silber dem Grenzfall der Theorie absoluten Reflexionsvermögens am nächsten. Um aber noch dem Umstände Rechnung zu tragen, daß Silberkugeln das Licht nicht *vollkommen* reflektieren, wollen wir die optischen Konstanten des Silbers (seinen komplexen Brechungsexponenten) zur Berücksichtigung bringen.

Das Problem des Lichtdruckes an kleinen Kugeln hat denselben historischen Entwicklungsgang genommen wie das Problem der Beugung des Lichtes an kleinen Kugeln selbst. Bei letzterem wurde zunächst das elastische Beugungsproblem¹⁾ behandelt (Clebsch, Rayleigh — Blau des Himmels). Sodann wurde es für die absolut reflektierende Kugel berechnet (J. J. Thomson)²⁾ und angewendet (Ehrenhaft)³⁾ und schließlich für Kugeln von beliebiger Materialeigenschaft, speziell auch für Metalle vom komplexen Brechungsexponenten N durchgeführt (Mie).⁴⁾

Ganz ebenso fand Schwarzschild's Untersuchung des Lichtdruckes auf kleine absolut reflektierende Kugeln dieselbe Vervollkommnung durch P. Debyes⁵⁾ Berechnung des Lichtdruckes auf Kugeln von beliebigem Material. Für eine metallische Kugel mit dem komplexen Brechungsexponenten N ist nach diesem das Verhältnis V des Lichtdruckes \mathfrak{P}_L zur auffallenden Energie $W = \pi a^2 w$ gegeben durch

$$(5) \quad \left\{ \mathfrak{P}_L = \frac{\lambda^3}{\pi a^3} R \left\{ \sum_1^{\infty} (2n+1) \frac{\alpha_n^1 + \alpha_n^2}{2} - \sum_1^{\infty} \frac{2n+1}{n(n-1)} \bar{\alpha}_n^2 \alpha_n^2 \right. \right. \\ \left. \left. - \sum_1^{\infty} \frac{n(n+2)}{n+1} (\bar{\alpha}_n^1 \alpha_{n+1}^1 + \bar{\alpha}_n^2 \alpha_{n+1}^2) \right\} \right\},$$

1) A. Clebsch, Crelles Journal **61**. p. 195. 1863. — Lord Rayleigh, Phil. Mag. **41**, **42**. 1871.

2) J. J. Thomson, Rec. res. p. 361.

3) F. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **112**. p. 232. 1903.

4) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**. p. 377. 1908.

5) P. Debye, Ann. d. Phys. **30**. p. 57. 1909.

wobei auf der rechten Seite der Gleichung der reelle Teil des Klammerausdruckes zu nehmen ist. In diesem bedeuten α_n ¹⁾ bereits definierte Brüche.¹⁾ Ferner ist

$$(6) \quad \alpha_n^2 = \frac{N \psi_n(\varrho) \psi_n'(N \varrho) - \psi_n(\varrho) \psi_n'(N \varrho)}{N \zeta_n(\varrho) \psi_n'(N \varrho) - \zeta_n'(\varrho) \psi_n(N \varrho)}$$

zu setzen. Im übrigen sind die Bedeutungen der Größen schon in diesen Annalen¹⁾ festgelegt worden.

Von Interesse ist zunächst bloß die Lage des Lichtdruckmaximums, d. h. die Kenntnis jener Radiengröße metallischer Silberkugeln, welche vom Lichtdruck am stärksten affiziert wird, wenn diese Kugeln von Licht der mittleren Wellenlänge $7 \cdot 10^{-5}$ cm bestrahlt werden.

Diese habe ich zunächst auf dem Wege näherungsweiser Berechnungen erschlossen, welche ergaben, daß das Maximum der Funktion \mathfrak{P}_L/W für Strahlung der Wellenlänge $650 \mu\mu$ bei Kugelradius $8,3 \cdot 10^{-6}$ cm, für Strahlung von der Wellenlänge $750 \mu\mu$ bei $10,6 \cdot 10^{-6}$ cm zu liegen kommt. Für die mittlere Wellenlänge $700 \mu\mu$ ist das Maximum von V bei Radien $9,5 \cdot 10^{-6}$ cm also, wie zu erwarten, nahezu bei derselben Kugelgröße gelegen wie für die ideal spiegelnde Kugel.

Bei diesen Kugelgrößen wäre also auch die maximale Photophorese zu gewärtigen.

Im speziellen hat Gerda Laski nach Formel (5) den Zusammenhang der Größe $\mathfrak{P}/\pi a^2 w$ als Funktion des Kugelradius für Silberkugeln vom komplexen Brechungsindex N für die bei den Versuchen verwendete mittlere Wellenlänge berechnet. Aus

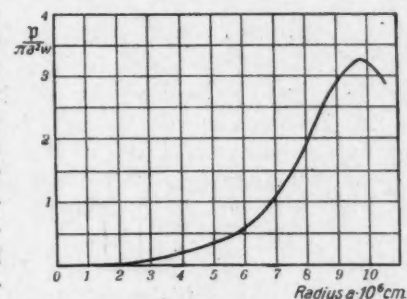


Fig. 12.

diesen Rechnungen folgt, daß für die Strahlung der von mir verwendeten Wellenlänge die maximale Wirkung des Licht-

1) Der horizontale Strich bedeutet die konjugiert komplexe Größe. Vgl. F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. 56. p. 45. 1918.

druckes durch die Beugung des Lichtes an diesen Silberkugeln beim Kugelradius

$$a = 9,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

erfolgen muß, wie Fig. 12 beweist.

§ 8. Die Energie des einfallenden Strahles.

Über ein Bolometer.

Wir wollen von dem Resultate, daß nach der Theorie das Maximum von V bei Kugelradien

$$a = 9,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

liegt, nicht eher zur Anwendung übergehen und diese Tatsache zu einer neuerlichen, schon mehrmals erwähnten Grundlage der Größenbestimmung der Probekörper machen, bis die Frage behandelt ist, ob die aus der Bewegungsgeschwindigkeit v_L im Lichtfelde nach

$$(1) \quad (\mathfrak{P}_L)_{\text{gemessen}} = \frac{v_L}{B}$$

gemessene Kraft in die Größenordnung der auf Grund der Maxwellschen Gleichungen berechneten Kräfte

$$(7) \quad (\mathfrak{P}_L)_{\text{berechnet}} = 3,3 \pi a^2 w$$

fällt.

Die Bestimmung der Kraft \mathfrak{P}_L aus (1) erheischt lediglich *die Messung der Geschwindigkeit* v_L des Kügelchens im Lichtfelde und die Kenntnis der Beweglichkeit desselben.

Die Bestimmung von \mathfrak{P}_L aus (7) erfordert die Kenntnis des Kugelhalbmessers a , also im Prinzipie wieder der Beweglichkeit des Kügelchens, ferner der optischen Eigenschaften des Kügelchens und die Kenntnis der Energiedichte des auffallenden Strahles w .

Wenn also die Theorie den Zusammenhang zwischen Energiedichte der auffallenden Strahlen und der von diesen auf die Materie übertragenen ponderomotorischen Kräfte wiedergibt, dann ist damit eine empfindliche und einfache Methode angebahnt, um die Energiedichte der Strahlung selbst in bisher ungeahnt kleinen Bereichen ($a = 2 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$) zu messen.

Dies ergibt sich unmittelbar aus der gleichzeitigen Gültig-

keit der beiden Gleichungen (1) und (7) (p. 116), zufolge welcher

$$(8) \quad w = \frac{1}{k B \pi a^2} v_L$$

wird; hierin ist k , im speziellen hier behandelten Falle, zufolge Fig. 12 bei Silberkugeln vom komplexen Brechungsexponenten N für das Maximum 3,3 zu setzen; für andere Materialien wäre k zufolge Gleichung (5), p. 114, unter Zugrundelegung der bezüglich optischen Konstanten berechenbar.

Die Größe

$$C = \frac{1}{k B \pi a^2}$$

ist eine bloß von der physikalischen Beschaffenheit eines solchen Probekörpers abhängige und für jeden bestimmbare Konstante, die „Bolometerkonstante“ des Kügelchens.

Die Kenntnis dieser Größe C ermöglicht, die Energiedichte der auffallenden Strahlen w nunmehr durch die Bewegungsgeschwindigkeit v_L der Partikel allein im Felde dieser auffallenden Strahlen zufolge

$$w = C v_L$$

zu messen.

Da es nun ohne weiteres gelingt, ein geeignetes Kügelchen im Sehfelde zu halten, ist damit eine Methode festgelegt, welche auf weite Bereiche in der Physik angewendet werden kann: so wird man z. B. diese Methode zu einer verhältnismäßig raschen quantitativen Festlegung der spektralen Energieverteilung irgend einer Lichtquelle verwenden können.

Hatte H. Rubens¹⁾ ein geladenes Metallteilchen im vertikalen elektrischen Kondensator als das empfindlichste *Elektrometer* bezeichnet, so wird man nicht fehlgehen, auf Grund der erörterten Methode der Energiemessung ein solches Kügelchen als empfindliches *Bolometer* zu bezeichnen.

§ 9. Messung der Energiedichte des Strahles.

Um die beiden Kräfte in den Gleichungen (1) und (7) (p. 116) auf Grund der Maxwellschen Theorie zu vergleichen, ist einerseits v_L/B , andererseits $3,3 \pi a^2 w$ durch Messung festzulegen.

1) H. Rubens, Physik. Zeitschr. 13. p. 1034. 1914.

Hierin sind alle Größen bis auf die von dem in Photographie 1 Taf. IV reproduzierten Strahle transportierte Energiedichte w bereits bekannt.

Die Bestimmung der Energiedichte w teilen wir in zwei Teile:

1. In die Messung der mittleren Energiedichte des kreisförmigen Strahlquerschnittes vom Radius $b = 5,3 \cdot 10^{-3}$ cm (vgl. Photographie 1 Taf. IV).

2. In die Festlegung des Gradienten der Energiedichte vom zentralen Teile, dem „Brennpunkte“ nach dem Rande hin.

Die Feststellung des ersten Teiles, der absoluten Energiemessung der mittleren Energiedichte des Strahles, ist eine Aufgabe, die bereits in der mehrfach erwähnten Abhandlung von Lebedew ausgeführt wurde.¹⁾ Wir werden uns an dieses Verfahren anschließen, bemerken aber gleich, daß diese Messung an Sicherheit ihres Resultates mit den übrigen in dieser Schrift eingeschlagenen Methoden kaum in eine Reihe gestellt werden kann. Auch Lebedew²⁾ scheint sich dieses Umstandes bewußt gewesen zu sein.

Dieses Verfahren besteht im Prinzip in der Bestimmung der (mit bezug auf Verluste korrigierten) Temperaturerhöhung eines Körpers (Kupferwürfel und Thermometer bekannten Wasserwertes, in unserem Falle 1,29 g), welches dieser während der Bestrahlung unter möglichst vollkommener Absorption der auftretenden Strahlen pro Sekunde erfährt. Diese Temperaturerhöhung bestimmt sich für unsere Anordnung pro Minute zu 0,067 Grad.³⁾ Die der pro Sekunde eingestrahnten

1) l. c.

2) Er schreibt in einer Fußnote: Für Energiemessungen haben sich Siemens „A“-Kohlen der ausstrahlenden Bogenlampe gut bewährt. Mit minderwertigen Kohlen sind Energiemessungen kaum ausführbar.

3) Ann. d. Phys. 6. p. 433. 1901. Das von uns benutzte Kalorimeter bestand aus einem parallelepipedischen Kupferkörper (Kanten $9,1 \times 9,0 \times 27,0$ mm), in dessen vertikaler Bohrung sich das Gefäß eines in 0,1 Grad geteilten Thermometers befand. Der kleine Zwischenraum zwischen Kupfer und Thermometer war mit Quecksilber ausgefüllt.

Der empirisch ermittelte Gesamtwasserwert dieses Systems betrug 1,29 g (der berechnete 1,23 g). Die den Strahl absorbierende Fläche war vollkommen berußt.

Die Messungen selbst wurden wie bei Lebedew auf zweierlei Art ausgeführt.

Wärmemenge äquivalente Ergzahl ergibt die Energie der Strahlung. (Fig. 13).

An die Stelle der Kammer (Kondensator) Fig. 1, p. 87, in der unsere Lichtdruckmessungen vorgenommen worden waren, trat das oben erwähnte Kalorimetersystem; daneben war ein Vergleichsthermometer montiert. Das Kalorimeter wurde von dem vom Objektiv austretenden Strahle getroffen und der Temperaturanstieg des Kalorimeters sowie eines Vergleichsthermometers durch ca. 20–30 Minuten von Minute zu



Fig. 13.

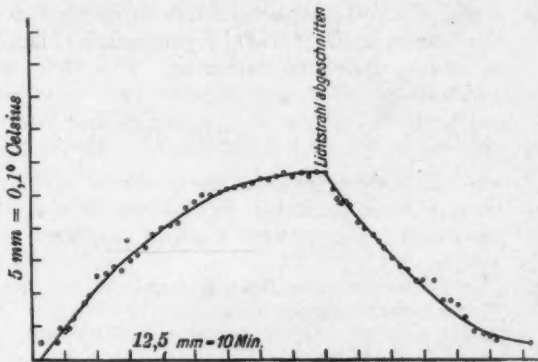


Fig. 14.

Minute durch ein Fernrohr abgelesen; sodann wurde die Bestrahlung unterbrochen und der Rückgang des Thermometers von Minute zu Minute registriert. Man trägt hierauf auf Koordinatenpapier die durch Einstrahlung hervorgerufene Temperatur sowohl während der Erwärmungs- als Abkühlungsperiode des Systems als Funktion der Zeit auf, wie dies z. B. Fig. 14 darstellt. Für bestimmte mittlere Temperaturen des Kalorimeters ist dann die Erwärmungs- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeit durch die Tangenten gegeben. Die Schnittpunkte solcher Tangenten mit den zwei ihren Berührungspunkten zugehörigen Ordinaten ergeben jene Temperaturdifferenz, die in der zu den zwei Ordinaten gehörenden Zeitdifferenz erreicht würde, wenn die beiden bezüglichen Geschwindigkeiten konstant wären. Vgl. diesbezüglich Lebedew.

Die Summe dieser beiden gibt sodann die gesamte auf Verluste korrigierte Temperaturerhöhung des Kalorimeters. Als solche erhielt ich beispielsweise

$$0,00^{\circ} + 0,13^{\circ} = 0,13^{\circ},$$

$$0,03^{\circ} + 0,08^{\circ} = 0,11^{\circ},$$

$$0,05^{\circ} + 0,06^{\circ} = 0,11^{\circ}$$

pro 2 Minuten, also im Mittel $0,12^{\circ}$ pro 2 Minuten.

So folgt die pro Sekunde auffallende Gesamtenergie S (vgl. p. 112) zu

$$S = \frac{0,067 \cdot 1,29 \cdot 4,2 \cdot 10^7}{60} = 6,07 \cdot 10^4 \frac{\text{Erg}}{\text{sec}}.$$

Aus dieser Gesamtenergie des Strahles findet man die mittlere Energiedichte \bar{w} aus

$$\bar{w} = \frac{S}{\pi b^2 c},$$

worin c die Lichtgeschwindigkeit und $b = 5,3 \cdot 10^{-3}$ cm der der Photographie 1 Taf. IV entnommene Radius des Strahles in seiner engen Zone bedeutet.

So folgt

$$\bar{w} = 2,29 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Erg}}{\text{cm}^3},$$

eine ca. 300mal größere Energiedichte als die der unkonzentrierten Sonnenstrahlen, welche sich über der Erdatmosphäre, wie bekannt, zu $7 \cdot 10^{-5}$ Erg/cm³ ergibt.¹⁾

Aus allen analogen Messungen ergab sich die auf Verluste korrigierte Temperaturerhöhung pro Minute zu

$$0,072^\circ, 0,076^\circ, 0,058^\circ, 0,058^\circ, 0,080^\circ, 0,060^\circ,$$

also eine mittlere Temperaturerhöhung von $0,067^\circ$ pro Minute.

Die selbst bei konstanter Lichtbogenstromstärke ca. 10 Proz. betragenden Schwankungen sind vor allem auf die nie vollkommen gleichartige Einstrahlung durch den Kohlenlichtbogen zurückzuführen. Wesentlich einfacher und vor allem viel weniger zeitraubend erwies sich die zweite Methode zur Bestimmung der absoluten Energie des Strahles.

Das ganze Kalorimeter wurde in ein mit ca. $\frac{3}{4}$ Liter Wasser auf Zimmertemperatur gefülltes Messinggefäß der in Fig. 7 bei Lebedew, l. c. p. 445, skizzierten Form, also in einen Raum konstanter Temperatur gebracht. Das Kalorimeter im Innern des Gehäuses wurde mit einem Tropfen Äther befeuchtet und durch einen Luftstrom unter die Temperatur seiner Umgebung abgekühlt und hierauf sofort bestrahlt.

Die Temperatur des im Kupferwürfel befindlichen Thermometers wurde als Funktion der Zeit in einer Kurve festgelegt. Die an diese Kurve in jenem Punkte angelegte Tangente, in welchem die Temperatur des Bades und des Kalorimeters gleich werden, gibt die wahre Erwärmungsgeschwindigkeit des Kalorimeters. Solche Messungen ergeben Temperaturerhöhungen $0,06^\circ, 0,06^\circ, 0,08^\circ$ pro Minute, also Werte, die mit den vorhergehenden ausreichend übereinstimmen.

1) Vgl. E. Riecke, Experimentalphysik. 5. Auflage. 2. Bd. p. 737. 1912. — Vergleichen wir ferner das Zitat aus Maxwells Lehrbuch hier Bd. 2. p. 402.

Nun gehen wir zum zweiten Teile der absoluten Energiemessung über und bestimmen das Gefälle der Energiedichte im Strahle.

Zu diesem Zwecke denken wir uns die kreisförmige Brennofläche des Strahles (Photographie 1 Taf. IV) in acht konzentrische Zonen geteilt, deren erste ein Kreis vom Radius $r_1 = 0,66 \cdot 10^{-3}$ cm, jeder folgende eine Kreisringzone von der Breite $r_2 - r_1 = 0,66 \cdot 10^{-3}$ cm usw. bis $r_8 - r_7 = 0,66 \cdot 10^{-3}$ cm ist. Innerhalb jeder dieser Zonen wollen wir die Strahlungsdichte als homogen betrachten. Nun ist die Energiedichte in den acht Zonen, also $w_1, w_2 \dots w_8$, zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke verwenden wir die Silberkugel selbst als Bolometer; denn bei Kügelchen annähernd gleicher Größe und gleicher optischer Beschaffenheit ist nach den erörterten Grundsätzen die Energiedichte der Geschwindigkeit der Kügelchen im Lichtfelde proportional, also

$$w = C v$$

zu setzen.

Daher verhalten sich die Energiedichten in den acht Zonen wie die mittleren Geschwindigkeiten der gleichartigen Kügelchen im Lichtstrahle in diesen Zonen, also wie

$$w_1 : w_2 : w_3 \dots w_8 = v_1 : v_2 : \dots v_8.$$

Bei vergleichenden Messungen mit Teilchen gleicher Beweglichkeit können an Stelle der Kräfte die diesen proportionalen Geschwindigkeiten treten. Nun bewegt sich ein Teilchen bei horizontal wirkendem Lichtstrahle auf einer Bahn,

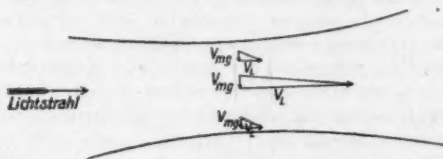


Fig. 15.

deren Richtung jeweils durch die Resultierende der zwei auf das Partikel angreifenden Kräfte, der vertikalen Schwerkraft und der horizontalen photophoretischen Kraft, festgelegt ist.

Nun lassen sich graphisch aus den Bahnen solcher Teilchen die zu gleichen Fallstrecken in den verschiedenen Zonen gehörenden v_L , welch letztere gegen den zentralen Teil des Strahles erheblich zunehmen, festlegen. (Fig. 15).

Eine solche Bestimmung ergab für die Verhältnisse der Geschwindigkeiten im Lichtstrahle in den acht Zonen

$$v_1 : v_2 : v_3 \dots v_8 = 15,0 : 3,7 : 2,1 : 1,5 : 1,0 : 0,7 : 0,6 : 0,5;$$

eine andere beobachtete Reihe ergab für diese Zahlen wie:

$$14,8 : 2,0 : 2,0 : 1,7 : 1,1 : 0,9 : 0,7 : 0,4.$$

Aus diesen folgen, da die gesamte einstrahlende Energiedichte bekannt ist, die Werte der Energiedichteverteilung in den acht Zonen¹⁾, wie sie nachfolgende Tabelle enthält.

Tabelle.

Zone	w_1	w_2	w_3	w_4	w_5	w_6	w_7	w_8
Energiedichte · $10^8 \frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2}$	279	52	39	30	19	15	11	9

1) Es muß

$$r_1^2 \pi w_1 + (r_2 - r_1)^2 \pi w_2 + \dots = \bar{w} \pi b^2$$

sein. Da nunmehr die Energiedichte des Strahles bekannt ist, kann man auf eine interessante von G. Jäger (Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 123. p. 867. 1914) aufgeworfene Frage eingehen.

Von der Erwägung ausgehend, daß ein fester Körper, dessen Temperatur höher ist als jene der umgebenden Luft, die anliegenden Luftschichten durch Leitung erwärmt und ausdehnt, so daß eine aufsteigende Strömung entsteht, welche auf den Körper eine Kraft nach oben ausübt und so einen scheinbaren Gewichtsverlust desselben bewirkt, gelangt Jäger zur Berechnung des scheinbaren Gewichtsverlustes einer in der Luft suspendierten, bestrahlten Kugel.

Unter Zugrundelegung der Gleichung (6) der zitierten Abhandlung, an welcher wir noch die dortselbst nicht angebrachte Korrektur Stokes-Cunningham $f = 0$ einführen, erhalten wir für eine Silberkugel vom Radius $1 \cdot 10^{-5}$ cm, welche mit der mittleren Energiedichte \bar{w} bestrahlt wird, für das Verhältnis des scheinbaren, durch aufströmende Luft hervorgerufenen Gewichtsverlustes zum Gewichte der Kugel einen Wert 0,009. Vgl. diese Abhandlung p. 25.

Man sieht die erhebliche Zunahme der Energiedichte gegen die Achse des Strahles, den Brennstrahl. In der innersten Zone beträgt die Energiedichte

$$w_1 = 279 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Erg}}{\text{cm}^3},$$

also ist sie hier ca. 4000mal größer als die Energiedichte der unkonzentrierten Sonnenstrahlung über der Erdatmosphäre.

§ 10. Vergleich des aus der Geschwindigkeit im Lichtstrahle gemessenen Lichtdruckes mit dem theoretisch aus dem Strahlungsdruckmaximum gefolgerten, sowie Größenbestimmung der Kügelchen aus der lichtpositiven Photophorese.

Wir berechnen nunmehr die auf die Silberkügelchen von der Strahlung übertragenen ponderomotorischen Kräfte unter Zugrundelegung der im Lichtstrahle gemessenen Geschwindigkeit v_L (vgl. Tabelle p. 101) und der Beweglichkeit des Kügelchens, wie sie aus der Fallgeschwindigkeit bzw. aus dem optischen Bilde nach den erörterten Methoden sich ergibt auf Grund der Beziehung

$$\mathfrak{P}_L = \frac{v_L}{B}.$$

Zur leichteren Übersicht seien nochmals die nötigen Daten in einer Tabelle vereinigt; die Werte für die Kräfte sind in Kolonne 12 der Tabelle p. 124 angeführt.

Aus der Schwarzschild-Debyeschen Kurve war zu entnehmen (vgl. p. 115), daß das Verhältnis V des Licht-

Es folgt also auch theoretisch die Tatsache, daß selbst im intensiven Teile des Strahles solche durch hypothetische Temperaturdifferenz zwischen Kugel und Gas angenommene Strömungen *keinen* beobachtbaren Effekt bewirken können, wie dies auch experimentell auf einfache Weise gezeigt wurde (vgl. D. Konstantinowsky, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissensch. 123. p. 1706. 1914).

Hinsichtlich der von uns dieser Berechnung zugrunde gelegten Energiedichte \bar{w} sei noch bemerkt, daß für die Beobachtungsserien der Fall- bzw. Steigbewegung (Größen- bzw. Ladungsbestimmungen) kaum der 30.—50. Teil dieser Energiedichte zu nehmen ist, da solche Serien im diffusen Lichte ausgeführt werden (vgl. p. 99).

Wir kommen selbst unter Zugrundelegung der Energiedichte \bar{w} mit der von G. Jäger gezogenen Folgerung, daß der von ihm gekennzeichnete Effekt viel zu klein ist, als daß man ihn berücksichtigen müßte, in Übereinstimmung.

Tabelle.

Nr. des Part.	Beobachtete Farbe	Mittlere Fallgeschwindigkeit $v \cdot 10^8$ cm/sec.		Geschwindigkeit im Licht- strahle $v_L \cdot 10^8$ cm/sec.		Radius $a \cdot 10^6$ cm			Beweglichkeit $B \cdot 10^{-9}$			Licht- druck $\beta = \frac{v}{B} 10^{11}$ Dyne				$V = \frac{\beta}{\pi a^2 \omega_1}$		Ladungen	
		aus der Farbe	aus dem Wider- standsgesetz von Stokes-Cunning- ham	aus der Brown- schen Bewegung	aus dem Wider- standsgesetz von Stokes-Cunning- ham	aus der Brown- schen Bewegung	aus dem Wider- standsgesetz von Stokes-Cunning- ham	aus der Brown- schen Bewegung	aus dem Wider- standsgesetz von Stokes-Cunning- ham	aus der Brown- schen Bewegung	aus dem Wider- standsgesetz von Stokes-Cunning- ham	aus der Brown- schen Bewegung	aus dem Wider- standsgesetz von Stokes-Cunning- ham	aus der Brown- schen Bewegung	aus dem Wider- standsgesetz von Stokes-Cunning- ham	$e \cdot 10^{10}$ el. st. E. aus dem Gesetz von Stokes-Cun- ningham	$N_e \cdot 10^{12}$ el. st. E. aus den Brownischen Bewegung		
																		$f = 0$	$f = 1$
1	grün- gelb	1,28	2,11	6	6,4	4,5	0,106	0,312	2,0	0,7	32	0,5	0,4	2,0	0,8	+ 8,3	1,3	1088	
22	gelb	1,47	4,67	7,3	5,2	13	0,088	0,241	5,3	1,9		1,1	0,8						
15	gelb	1,57	4,82	7	7,6	5,5	0,088	0,219	5,8	2,2		1,2	0,8						
4	gelb	1,69	11,24	9	8,0	5,8	0,077	0,199	14,7	5,8		2,6	1,9						
6	gelb	1,99	11,28	9	8,9	6,6	0,065	0,159	17,2	7,5	42	2,5	2,0	3,4	2,9	+ 6,8	2,8	986	
7	gelb	2,32	18,15	9,9	9,9	7,5	0,056	0,130	32,3	14,0	118	8,3	2,9	5,7	2,9	- 1,1	0,5	247	
9	gelb mit Stich ins Orange	2,33	11,66	9	10,0	7,6	0,055	0,125	21,4	9,3	99	2,4	2,1	3,6	2,1	+ 1,1	0,5	236	
8	gelb mit Stich ins Orange	2,39	12,55	10	10,0	7,6	0,055	0,125	23,0	10,0	46	2,6	2,0	3,3	2,0	- 14,5	6,3	1749	
1	orange- gelb	3,32	7,38	10	12,4	9,7	0,041	0,083	18,1	8,8		1,3	1,1						
4	orange	3,86	7,06	13	13,6	10,9	0,036	0,070	19,8	10,1		1,2	0,8						

druckes \mathfrak{P}_L zur auf die Silberkugel auffallenden Energie $\pi a^2 w$ ein Maximum bei Kügelchen vom Radius

$$a = 9,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

haben muß.

Bildet man nun diese Werte unter Zugrundelegung der gemessenen Daten aus

$$V = \frac{\mathfrak{P}_L}{W} = \frac{v_L}{B} \cdot \frac{1}{\pi a^3 w_1},$$

indem rechter Hand alle gemessenen Größen (v_L die gemessene Geschwindigkeit im Lichtstrahl, a der Radius aus der Fallgeschwindigkeit oder aus der Farbe des gebeugten Lichtes, schließlich $w_1 = 279 \cdot 10^{-3} \text{ Erg/cm}^3$, die Energiedichte in der Achse des Strahles) verwendet werden, so ist ersichtlich, daß diese Werte V in der nach zunehmender Fallgeschwindigkeit geordneten Partikelreihe ansteigen, bei den Kügelchen Nr. 16, 17, 19, 18 ein deutliches Maximum erreichen und dann bei größeren Kugeln wieder abfallen.

Dieses Maximum muß nun nach der Beugungstheorie der Strahlung seinen Höchstwert bei Kugeln vom Radius

$$a = 9,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

erreichen.

Damit gelangen wir zu dem für uns wichtigen Schluß, zur Größenbestimmung submikroskopischer Gebilde aus dem photophoretischen Maximum. Von den bisher durchgeführten Größenbestimmungen (nach Widerstandsgesetz Stokes-Cunningham $f=0$ und Farbe des abgebeugten Lichtes aus Widerstandsgesetz $f=1$, und schließlich aus der Brownschen Bewegung) ist *jene* erneuert gestützt, welche für das Kügelchen, bei dem das Verhältnis des Lichtdruckes zur auffallenden Energie ein Maximum erreicht (Partikel 17), den Radius $9,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ ergibt (vgl. Tabelle p. 124, Kolonne 15).

Das trifft zu bei den Resultaten, die auf Grund der *oberen* Grenze der Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetze und der beobachteten Farben übereinstimmend ermittelt wurden, wie nachfolgende Tabelle zeigt.

Tabelle

über Radienbestimmung des Kugelhens Nr. 17, Radius $\cdot 10^6$ cm

aus der Farbe	aus dem Widerstandsgesetze		aus der Brownischen Bewegung ($N = 60 \cdot 10^{17}$)	aus dem Strahlungsdruck- maximum
	$f = 0$	$f = 1$		
9	9,9	7,5	15	9,8

Wir ersehen das wichtige Resultat, daß die Größenbestimmung nach der oberen Grenze des Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetzes ($f = 0$) mit der Größenbestimmung aus der Farbe und aus dem Strahlungsdruckmaximum übereinstimmen; die Brownsche Bewegung gibt unter Zugrundelegung obiger Loschmidtscher Zahl einen zu großen, die untere Grenze des Widerstandsgesetzes einen zu kleinen Radius.

Dieselben Verhältnisse finden sich bei allen übrigen Metallkugeln vor, so daß dieses Kugeln als typisches Beispiel zu betrachten ist.

Damit sind aber drei voneinander unabhängige Wege zur Größenbestimmung submikroskopischer Partikel gewiesen, der mechanische, dessen Verlässlichkeit schon durch rein mechanische Versuche nahegelegt war, der optische, und der strahlungstheoretische, welcher letzterer neu betreten wurde. In ihren Grundlagen und in der Art ihrer experimentellen Erforschung voneinander unabhängig, stimmen sie überein und stützen einander deshalb wechselseitig.

Wir können nun auch zum Vergleich der Beziehung der auf die Silberkugeln ausgeübten Strahlungskräfte übergehen, welche sich erstens aus

$$\mathfrak{P}_L = \frac{v_L}{B}$$

und zweitens für Silberkugeln nahe dem Lichtdruckmaximum zu $\mathfrak{P}_L = 3,9 \pi a^2 w_1$ bestimmen lassen.

Bei Partikel Nr. 17 im Maximum der Photophorese ergibt sich ersterer Wert

$$\mathfrak{P}_L = \frac{v}{B} = 323 \cdot 10^{-13} \text{ Dyne.}$$

Der Wert $3,9 \pi a^2 w_1 = 278 \cdot 10^{-13} \text{ Dyne.}$

Auch die übrigen Werte der Kurve stimmen der Größenordnung nach überein. Um in dieser Frage ein Urteil abgeben zu können, will ich die Bogenlampe durch eine konstante Strahlungsquelle ersetzen und monochromatische Strahlen verwenden.

Erst nach Ausführung derartiger Versuche sollen auch aus diesen Resultaten weitere Schlüsse gezogen werden, von welchen die hier durchgeführte Größenbestimmung der Kügelchen, sowie die Nachweise über die Art der lichtpositiven und lichtnegativen Kräfte, wie schon erörtert, unabhängig sind.

§ 11. Noch einiges über lichtnegative Kräfte.

Es erübrigt nunmehr, noch einige Bemerkungen über die lichtnegative Bewegung zu machen. Auch hier ist sofort ersichtlich, daß Kugeln bestimmter Größe selektiv beeinflusst werden. Auch bei Schwefel- und Selenkügelchen erreicht der lichtnegative Effekt bei Kügelchen bestimmter Größe ein Maximum.

Aus meinen Beobachtungen führe ich noch an, daß ich auch an sehr kleinen Schwefelkugeln deutliche lichtnegative Photophorese beobachten konnte. Ein blaues Kügelchen — sein Radius betrug ca. $8 \cdot 10^{-6}$ cm — wanderte beispielsweise in 70,9 Sekunden die Strecke $3 \cdot 11,4 \cdot 10^{-3}$ cm zum Lichte, ein grünes Schwefelkügelchen die Strecke $3,5 \cdot 11,4 \cdot 10^{-3}$ cm in 29,9 Sekunden. Es waren dies Beobachtungen im reinsten trockensten Argongase bei normalem Drucke.

Die größeren Schwefelkügelchen, bei welchen man noch lichtnegative Photophorese messen konnte, hatten einen Durchmesser von der Größenordnung $1-2 \cdot 10^{-4}$ cm. Bei diesen dürfte der Beugung keine ausschlaggebende Rolle mehr zukommen.

Es wäre daher die Frage zu entscheiden, ob die lichtnegative Bewegung auch noch an Probekörpern konstatiert werden kann, deren Dimensionen so hohe Vielfache der Wellenlänge des Lichtes betragen, daß die Beugung der Strahlen überhaupt keine Rolle mehr spielt.

Daraus ergibt sich die weitere Problemstellung, ob es nicht etwa große Flächen bestimmter chemischer Zusammensetzung gibt, die, vom Lichte bestrahlt, entweder gar nicht

affiziert oder angezogen, aber nicht abgestoßen werden, wie dies letzteres allein nach den Hypothesen von Bartoli und Boltzmann, welche sie zur Aufrechterhaltung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre in die Grundlagen der physikalischen Wissenschaft einführten, zu erwarten wäre.

Vorliegende Untersuchungen weisen darauf hin, daß die Kraftwirkungen zwischen Materie und Strahlung viel komplizierterer und mannigfacherer Art sind als jene Druckwirkung des Lichtes, welche allein bisher vorausgesetzt wurde.

Hier habe ich versucht einen Weg anzubahnen, der zur Erforschung der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie dienen könnte. —

Im Anhange gebe ich einen Auszug aus meinen Messungsprotokollen wieder, soweit diese vorgehenden Erörterungen zur Basis dienten und nicht anderwärts publiziert werden.

Anhang.

Ag in N Nr. 1.

Farbe: grüngelb	$\delta_{\text{Lichtdr.}} = 11,44 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$
Ladung: negativ	$\delta_{\text{Fall}} = 11,80 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$
Beleuchtungsoptik: Objektiv AA	$d = 0,392 \text{ cm}$
Beobachtungsoptik: Objektiv AA,	$V = 122 \text{ Volt}$
Okular 12 m Rastrum	

Lichtdruckmessung.

Strahl rechts: 4,9* 5,4* 4,0* 5,3* 6,2* 8,3* 5,3* 3,9*.

Fallzeit: 9,55 Sek.

Steigzeiten: 0,76 Sek., 0,70 Sek.

Ag in N Nr. 4.

Farbe: orange	$d = 3,92 \text{ mm}$
Ladung: negativ	$V = 126 \text{ Volt}$
$\delta_{\text{Lichtdr.}} = 11,44 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$	
$\delta_{\text{Fall}} = 11,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$	

Lichtdruckmessung.

Strahl rechts: 1,90*, 1,65*, 1,70*, 1,70*, 1,20*, 1,70*, 1,30*, 1,50*, 1,80*.

Fallzeiten: 3,75 3,40 3,30 1,80 Sek.

Steigzeiten: 1,40 1,55 1,80 Sek.

Ag in N Nr. 14.

Farbe: gelb

 $d = 0,392 \text{ cm}$

Ladung: negativ

 $V = 23 \text{ Volt}$ $\delta_{\text{Lichtdr.}} = 11,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ $\delta_{\text{Fall}} = 11,44 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ **Lichtdruckmessung.**

Strahl rechts: 0,9*, 1,2*.

Fallzeiten.

5,3 6,2 6,3 9,2

Steigzeiten.

1,9 2,4

Ag in N Nr. 15.

Farbe: gelb

 $d = 0,392 \text{ cm}$

Ladung: positiv

 $V = 23 \text{ Volt}$ $\delta_{\text{Lichtdr.}} = 11,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ $\delta_{\text{Fall}} = 11,44 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ **Lichtdruckmessung.**

Strahl rechts: 1,95* 2,95*.

Fallzeiten.

5,90	8,80	8,65	7,40	7,50
4,50	4,80	7,40	11,80	6,85
5,90	5,70	4,30	7,10	8,30
11,35				

Steigzeiten.

4,20	2,70	3,10	2,45	3,15
2,80	8,55 ¹⁾	3,35	3,30	

Ag in N Nr. 16.

Farbe: gelb

 $d = 0,392 \text{ cm}$

Ladung: positiv

 $V = 16,8 \text{ Volt}$ $\delta_{\text{Lichtdr.}} = 11,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ $\delta_{\text{Fall}} = 11,44 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ **Lichtdruckmessung.**

Strahl links: 1,4, 1,85, 0,63

,, rechts: 1,10, 1,05*, 1,20.

Fallzeiten.

5,20	7,90	4,00	4,00	8,05
3,20	7,17	4,00	6,35	7,40
7,45	4,20	4,00	5,90	8,00
5,00	4,30	6,60	6,40	5,85

Steigzeiten.

3,20	2,75	1,95	2,10	2,65
2,60	2,00	1,80	3,50	2,75
3,00	3,40	1,90	2,80	2,90

1) Über drei Fallstrecken.

Ag in N Nr. 17.

Farbe: gelb

Ladung: negativ

 $d = 0,392 \text{ cm}$ $V = 117 \text{ Volt}$ $^{\circ}\text{Lichtdr.} = 11,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ $^{\circ}\text{Fall} = 11,44 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

Lichtdruckmessung.

Strahl rechts: 1,70 1,17 0,66* 0,62* 0,67*.

Fallzeiten.

4,55	5,70	7,74	4,09	5,45
5,40	7,08	4,08	4,31	4,60
5,57	4,62	5,09	3,90	3,89
3,46	3,39	4,32	7,23	4,15
4,91	5,80	5,77	4,64	5,00
4,02	4,68	4,17		

Steigzeiten.

2,73	2,16	2,53	2,30	2,68
2,90	3,00	2,62	2,32	3,21
2,73	2,54	2,63	3,05	4,31
2,66	1,98	2,95	2,80	3,68
4,28	2,97	2,73	3,75	3,07
2,92	2,97			

Ag in N Nr. 18.

Farbe: orange

Ladung: negativ

 $d = 0,392 \text{ cm}$ $V = 18 \text{ Volt}$ $^{\circ}\text{Lichtdr.} = 11,80 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ $^{\circ}\text{Fall} = 11,44 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

Lichtdruckmessung.

Strahl rechts: 0,83* 1,00* 1,00*.

Fallzeiten.

7,06	3,99	3,22	4,65
3,70	5,00	4,04	4,05
3,06	5,73	6,46	6,44

Steigzeiten.

1,07	1,26	1,30	1,33
1,14	1,04	1,10	1,40
1,00			

Ag in N Nr. 19.

Farbe: gelb

Ladung: positiv

 $d = 0,392 \text{ cm}$ $V = 77 \text{ Volt}$ $^{\circ}\text{Lichtdr.} = 11,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ $^{\circ}\text{Fall} = 11,44 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

Lichtdruckmessung.

Strahl links: 0,62, 1,33, 0,85
 „ rechts: 1,18*, 0,85*, 1,00*

Fallzeiten.				
4,26	7,05	5,85	5,00	3,50
5,15	4,91	7,00	4,77	4,65
4,56	3,94	3,36	5,71	4,65
4,50	4,61			
Steigzeiten.				
5,90	6,83	5,95	3,77	6,96
11,62	4,93	7,83	6,10	6,10
5,95	7,75	6,60	5,10	

Ag in N Nr. 21.

Farbe: orangegelb	$d = 0,375 \text{ cm}$
Ladung: positiv	$V = 35,6 \text{ Volt}$
$s_{\text{Lichtdr.}} = 11,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$	
$s_{\text{Fall}} = 11,44 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$	

Lichtdruckmessung.

Strahl rechts: 1,90* 2,02* 1,59* 2,14* 0,77* 1,22*.

Fallzeiten.		
2,06	3,94	4,35
Steigzeiten.		
0,79	0,87	

Ag in N Nr. 22.

Farbe: gelb	$d = 0,375 \text{ cm}$
Ladung: positiv	$V = 34,5 \text{ Volt}$
$s_{\text{Lichtdr.}} = 11,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$	
$s_{\text{Fall}} = 11,44 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$	

Lichtdruckmessung.

Strahl rechts: 1,79* 3,27*.

Fallzeiten.		
8,45	8,35	8,92
		5,37
Steigzeiten.		
7,40		

Lichtpositive photophoretische Passagezeiten der Silberkugeln bei verschiedenen Stickstoffgasdrucken.

(Passagezeiten auf eine im Lichtstrahle zurückgelegte Strecke von $s = 11,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ reduziert.)

Normaler Druck 760 mm Hg.

Passagezeit in Sek.:	2,20	1,60	0,50	3,35
	0,80	1,70	1,20	1,30
	1,25	1,50	0,90	1,50

550 mm Hg.

0,6	2,0	1,2	0,8	0,8	3,0
1,8	2,0	1,5	0,8	1,9	1,0
1,0	1,2	1,8	2,8	0,4	1,5
0,6	1,5				

400 mm Hg.

2,80	0,40	2,40	0,30	1,40	0,80
1,10	1,00	1,00	0,80	0,40	

320 mm Hg.					
0,40	0,60	0,80	0,60	2,80	0,40
1,20	0,80	0,40	0,80	0,40	2,40
1,40	1,00	0,80			
220 mm Hg.					
0,20	0,40	0,50	1,00	0,50	1,30
0,80	0,70	0,90	0,50	1,00	0,50
0,40					
100 mm Hg.					
0,20	0,20	0,50	0,50	0,70	0,40
0,30	0,30	0,20	0,20	0,30	0,10
0,30	0,30	0,40	0,40		

Lichtnegative photophoretische Passagezeiten der Schwefelkugeln bei verschiedenen Argongasdrucken.

(Passagezeit in Sekunden auf eine gegen das Licht zurückgelegte Strecke von $s = 11,8 \cdot 10^{-3}$ cm reduziert.)

743 mm Hg.									
9,80,	7,60,	6,70,	6,60,	6,80,	6,60,	5,90,	5,30,	6,00,	4,70,
4,88,	5,40,	5,50,	3,04,	4,50,	4,18,	3,83,	5,12,	3,45,	4,70,
2,80,	3,30,	4,02,	3,10,	3,70,	6,08,	3,30,	5,10,	4,58,	4,42,
6,32,	4,93,	6,70,	4,30,						
500 mm Hg.									
5,70,	3,66,	4,90,	6,60,	4,48,	3,64,	6,08,	4,18,	3,64,	4,38,
5,50,	3,70,	4,13,	4,18,	2,10,	5,80,	4,20,	4,85,	5,10,	4,80,
5,10,	5,00,	3,80,	3,68,	4,91,	3,17,	4,83,	3,00,	7,28,	3,72,
4,52,	2,92,								
338 mm Hg.									
3,50,	2,30,	4,56,	5,25,	3,36,	2,20,	3,06,	3,66,	3,50,	3,30,
3,52,	2,40,	3,52,	4,80,	6,18,	3,40,	3,76,	4,90,	6,00,	5,80,
2,40,	4,76,	4,40,	6,30,	4,20,	4,10,	2,90,	3,52,	4,70,	5,55,
8,80,	5,40,	7,00,							
203 mm Hg.									
3,78,	2,18,	3,96,	3,54,	4,30,	2,48,	3,64,	2,81,	3,08,	3,00,
1,04,	3,34,	3,78,	3,76,	2,80,	3,41,	4,68,	4,08,	5,00,	3,38,
3,30,	4,22,	5,95,	5,30,	3,22,	3,24,	3,56,	2,15,	3,20,	2,70,
2,38,	4,32,	2,40,	3,10,	4,35,	3,24,	3,44,	2,72,	2,58,	5,10,
2,32,	4,86,	3,80,	3,00,	3,60,	3,00,	3,60,	2,50,	3,11,	3,00,
3,20,	7,20,	2,90,	2,70,	3,16,	4,30,	3,60,	2,76,	4,10,	3,93,
3,18,	4,50,	2,70,	4,00,	2,24,	2,70,	2,25,	3,50,	3,30,	3,46,
6,30,	3,00,	2,95,	3,00,	5,50,	3,00,	3,56,	3,00,	4,20,	3,60,
103 mm Hg.									
2,08,	1,90,	1,86,	2,00,	1,88,	2,40,	1,00,	1,50,	1,70,	1,84,
1,60,	1,40,	1,50,	1,86,	2,00,	1,70,	2,18,	2,30,	3,50,	1,60,
2,60,	1,76,	1,98,	1,85,	1,70,	2,12,				
68 mm Hg.									
1,50,	1,60,	2,08,	1,20,	1,75,	0,95,	1,50,	0,80,	0,70,	1,06,
1,14,	1,25,	0,96,	1,40,	1,40,	1,12,	1,32,	1,40,	1,28,	1,16,
1,24,	1,36,	1,08,	1,16,	1,32,	1,40,	1,00,	1,20,	1,20,	1,70,
0,90,	0,96,	1,40,	1,20,	1,30,					

Wien; Universität, Juli 1917.

(Eingegangen 14. Januar 1918.)

2. Zur Berechnung der elektrochemischen Normalpotentiale; von Karl F. Herzfeld.

Einleitung.

Das Problem, die elektromotorische Kraft einer Zelle aus der Wärmetönung des chemischen Prozesses, der sich in ihr abspielt, zu bestimmen, ist alt. Der erste Ansatz stammt von W. Thomson und Helmholtz, die die elektrische Energie gleich der Wärmetönung setzten. Für das Daniell-element stimmt der so berechnete Wert gut mit der Messung¹⁾, doch zeigte sich später, daß im allgemeinen Abweichungen auftreten. Gibbs, Braun und Helmholtz zeigten dann, daß die elektrische Energie gleich der freien Energie des chemischen Vorganges ist, also für sie Gleichung (25) gilt, die dann auch von Jahn u. a. experimentell bestätigt wurde. Die Differentialgleichung läßt sich integrieren; doch war das Resultat unverwertbar, da unbekannte Integrationskonstanten, die sogenannten Entropiekonstanten, auftraten. Den nächsten Fortschritt brachte erst das Nernstsche Wärmetheorem. Beschränkt man sich auf gesättigte Lösungen, so treten nur Umsetzungen zwischen festen Körpern auf; für diese sind aber nach dem oben genannten Theorem die Entropiekonstanten Null. Um von den gesättigten Lösungen auf solche beliebiger Konzentration überzugehen, muß man die Löslichkeit des betreffenden Salzes kennen, ein Problem, das mit der Berechnung der Entropiekonstanten identisch ist. Dies wird nun in vorliegender Arbeit unter der Annahme

1) Wie die späteren Formeln zeigen, ist hierzu bei gleicher Wertigkeit der Elektrodenmetalle (Zink und Kupfer) und gleicher Ionenkonzentration annähernd gleiches Atomgewicht und gleiche Ionenbeweglichkeit und nicht zu verschiedenes β v. nötig.

durchgeführt, daß die Entropiekonstante des gelösten Ions gleich der des entsprechenden Dampfatoms ist. Diese Annahme war zuerst 1913 bei einem Versuche, die Elektronenzahl in Metallen zu finden, gemacht worden.¹⁾ Sie wurde 1915 wieder benutzt²⁾, um aus der Betrachtung des Gleichgewichtes zwischen den Ionen im Metall und in der Lösung das Potential zu berechnen. Die damals aufgetretenen Schwierigkeiten machten Zweifel an der Annahme rege, so daß es nötig wurde, direkt die Dissoziation eines Atoms in ein Ion und ein Elektron zu berechnen³⁾, was beim Bohrschen Wasserstoffmodell gelang und zur Bestätigung des Ansatzes führte. Das Ionengleichgewicht wurde schon früher von Smits⁴⁾ zu Vertiefung des Verständnisses der Potentialbildung angewendet; diese Arbeit wurde vom Verfasser 1915 leider übersehen. Doch berechnet Smits umgekehrt aus den gemessenen Potentialen die Gleichgewichte.

In vorliegender Arbeit wird in § 1 des thermodynamischen Teiles das Normalpotential direkt aus der freien Energie des chemischen Vorganges berechnet. In § 2 werden nach Angabe der benutzten Daten die erhaltenen Zahlwerte diskutiert. Es ergeben sich systematische Abweichungen zwischen Rechnung und Messung, die mit den Ionenbeweglichkeiten in Zusammenhang gebracht werden. In § 3 wird der Anschluß an die Nernstschen Rechnungen hergestellt. Im elektronentheoretischen Teil wird näher auf die Potentialbildung eingegangen, und dabei zeigt sich (§ 4), daß in der offenen Zelle nur die positiven Ionen im Gleichgewichte sind, während die Arbeitsfähigkeit der Zelle von den nicht im Gleichgewicht befindlichen Elektronen herrührt. In § 5 wird das Einzelpotential an Metallelektroden, die Elektronenzahl im Metall sowie das Kontaktpotential untersucht, in § 6 dieselben Rechnungen für die Gaselektrode durchgeführt. In § 7 wird die Anwendung der Helmholtzschen Gleichung auf die Einzelelektrode, in § 8 die oben angeführten Arbeiten^{2,4)} besprochen.

1) K. Herzfeld, *Physik. Zeitschr.* **14.** p. 1120. 1913.

2) K. Herzfeld, *Physik. Zeitschr.* **16.** p. 354. 1915.

3) K. Herzfeld, *Ann. d. Phys.* **51.** p. 261. 1916.

4) A. Smits, *Zeitschr. f. physik. Chemie* **88.** p. 743. 1914; **90.** p. 723. 1915; **92.** p. 1. 1916.

I. Thermodynamischer Teil.

§ 1. Berechnung der Normalpotentiale.

Wir wollen die Normalpotentiale erst direkt thermodynamisch berechnen und dann auf den Zusammenhang unserer Formeln mit den schon bekannten auf Grund des Nernst'schen Wärmetheorems abgeleiteten Gleichungen zu sprechen kommen.

Die betrachtete Zelle bestehe aus einer Elektrode des n -wertigen Metalles M , die in eine normale Lösung der Ionen $M^{(n)}$ (1 g-Atom pro Liter) taucht und aus einer Wasserstoffelektrode (platinisierte Platinelektrode, umgeben von Wasserstoff von 1 Atm. Druck), in einer normalen Lösung von Wasserstoffionen.¹⁾ Wir verbinden die Elektroden durch einen Draht und lassen $n \cdot 96,540$ Coulomb $= nF$ durchfließen. Dabei sollen 1 g-Atom des Metalles in Lösung gehen, während ng -Atome H ausgeschieden werden. Die Arbeit, die dabei geleistet wird, ist EF , wobei das Potential des Metalles positiv gerechnet ist.

Da der Prozeß isotherm und reversibel vor sich geht, ist EF die maximale Arbeit, die die Umsetzung

$$M + nH' = M^{(n)} + \frac{n}{2}H_2$$

leisten kann, und die gleiche Arbeit wird auf jedem Wege geleistet, auf dem diese Umsetzung reversibel und isotherm vor sich geht.

Einen solchen Weg betrachten wir jetzt und berechnen direkt die zugehörige Arbeit.

I. a) Wir verdampfen bei der Temperatur T 1 g-Atom des (einatomigen) Metalles (Arbeitsleistung RT). Die zugehörige Konzentration des Dampfes, ausgedrückt in Mol pro Liter, c , finden wir folgendermaßen. Die Entropieänderung ist einerseits gleich der Verdampfungswärme (bei konstantem Drucke), dividiert durch die Temperatur $1/T$, andererseits gleich der Differenz der Entropie des Dampfes und des festen Metalles.

1) Zur Vermeidung der Kontaktpotentiale zwischen den Lösungen sei ein Elektrolyt im Überschuß zugesetzt, der die Leitung übernimmt, ohne sich an den chemischen Vorgängen zu beteiligen. Anderenfalls sind die Flüssigkeitspotentiale etwa nach Blanco, Lehrb. d. Elektrochemie, 6. Aufl. p. 215, in unserer Formel (6) leicht zu berücksichtigen.

Nun ist die Entropie des Dampfes

$$(1) \quad S_D = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln \frac{R T c}{1000} + R \ln R + S_0, \quad 1)$$

wo die Entropiekonstante

$$(2) \quad S_0 = R \ln \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{N h^3} + \frac{5}{2} R \quad \text{ist.}$$

Weiter ist ²⁾

$$(3) \quad \begin{cases} S_f = \int_0^T \frac{C_f dt}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C_f dT + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_f dT, \\ \lambda = \lambda_0 + \frac{3}{2} R T - \int_0^T C_f dT + R T. \end{cases}$$

Die Einsetzung

$$\frac{\lambda}{T} = S_D - S_f$$

ergibt

$$(4) \quad \begin{cases} R T \ln c = \frac{3}{2} R T \ln T + R T \ln 1000 + R T \ln \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{N h^3} - \lambda_0 \\ - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_f dT = R T \ln P - \lambda_0 - R T, \end{cases}$$

wo die Abkürzung P die Bedeutung hat

$$(5) \quad R T \ln P = R T \ln 1000 \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{N h^3} - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_f dT + R T$$

und m das Gewicht eines Atoms, h die Konstante $6,55 \cdot 10^{-27}$ erg/sec ist.

b) Nun lösen wir den Dampf in Wasser, natürlich wieder ohne Arbeitsleistung, da wir mit Gleichgewichtskonzentrationen arbeiten, und die äußere Arbeit $-RT$ sich gegen die osmotische Arbeit weghebt. Die Wärmetönung L ist temperaturunabhängig, da auch der gelöste Dampf die spezifische Wärme $\frac{3}{2} R$ haben soll. Zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentration C der Lösung machen wir nämlich folgende Annahme A.:

1) O. Sackur, Nernst-Festschrift p. 405. 1912; Ann. d. Phys. 40. p. 67. 1913. — O. Stern, Physik. Zeitschr. 14. p. 629. 1913. — H. Tetrode, Ann. d. Phys. 38. p. 434; 39. p. 255. 1912.

2) Leider mußten sowohl Konzentration wie spez. Wärme mit dem gleichen Buchstaben bezeichnet werden. Unter dem Integral stehen stets spez. Wärmen, ohne Integral Konzentrationen.

Verdünnte Lösungen haben bei gleicher Konzentration die gleiche Entropie wie ein Gas.

Die Annahme dürfte sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich haben, da man sich bei der kinetischen Ableitung von O. Stern für die Dampfdruckformel den festen Körper in einem beliebigen Medium denken kann. Wir haben also

$$\frac{C}{c} = e^{+\frac{L}{RT}}.$$

Dies zeigt man wie unter a).

c) Nun komprimieren wir die Lösung isotherm reversibel auf die Konzentration 1 und leisten dabei [unter Zurechnung der äußeren Arbeit $+ RT$ von a)] die Arbeit

$$(6) A_1 = RT \ln C + RT = RT \ln c + L + RT = RT \ln P + L - \lambda_1.$$

II. Wir dissoziieren die gelösten Atome M in 1 g-Atom Ionen $M^{(m)}$ und n Mol Elektronen, führen die Elektronen in die Wasserstoffionenlösung über und vereinigen sie mit n Mol Wasserstoffionen H^+ zu n Mol gelösten Wasserstoffatomen. Die Wärmetönung $J_1 - nJ$ (wo J_1 die Dissoziationswärme $M \rightarrow M^{(m)} + n$ Elektronen in Lösung ist) ist wieder temperaturunabhängig, da Ionen und Atome bei nicht abnorm hohen Temperaturen die gleiche spezifische Wärme haben.

Nun machen wir die Annahme B, daß das Atom und Ion die gleiche Entropiekonstante und daher die gleiche Entropie bei gleicher Konzentration haben. Das wird schon dadurch wahrscheinlich, daß in der Entropiekonstante nur das Atomgewicht vorkommt.

Weiter hat die direkte statistische Berechnung der Zersetzung des Bohrschen Wasserstoffatoms in Wasserstoffion und Elektron das gleiche Resultat ergeben wie obige Annahme. Da also die Entropie der normalen Metallatmlösung die gleiche ist wie die der entstehenden Ionenlösung, ist die Entropieänderung beim oben beschriebenen Prozeß Null und die Arbeit

$$(7) = J_1 - nJ_H.$$

III. Wir verdampfen die n Mol Wasserstoffatome aus der Lösung isotherm reversibel ohne Arbeitsleistung. Die Konzentration des H-Gases ist

$$(8) \frac{C_H}{1} = e^{-\frac{L_H}{RT}}$$

nach Annahme A.

Dann vereinigen wir das H-Gas wieder (Arbeitsleistung $n/2 RT$) zu $n/2$ Molen Wasserstoff, dessen Konzentration C_{H_2} sich ähnlich wie unter I a) folgendermaßen berechnet.

Die Entropieänderung ist einerseits

$$\frac{nQ}{2T} = \frac{nQ_0}{2T} + \frac{n}{2} 3RT - \frac{n}{2} \int_0^T C_{H_2} dT + \frac{n}{2} RT,$$

wo Q die Wärmetönung der Reaktion $H_2 \leftarrow 2H$ ist, andererseits die Differenz der Entropie von $n/2$ Molen H_2 und n Molen H .

Nun ist ¹⁾

$$(9) \quad \begin{cases} S_{H_2} = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln (C_{H_2}/1000) + \frac{5}{2} R + R \ln \frac{(2\pi m k)^{5/2}}{N h^3} \\ \quad \quad \quad + R + R \ln \frac{8\pi^2 i k}{h^2}, \\ S_H = \frac{3}{2} R \ln T - R \ln \frac{C_H}{1000} + \frac{5}{2} R + R \ln \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{N h^3}. \end{cases}$$

Ferner setzen wir

$$\int_0^T C_{H_2} dT = \frac{3}{2} RT + \varrho,$$

wo ϱ der von der Rotation herrührende Bestandteil ist.

Das ergibt

$$(10) \quad \begin{cases} \frac{RT}{2} \ln C_{H_2} = -\frac{RT}{4} \ln T + RT \ln C_H - \frac{RT}{2} \ln 1000 \\ \quad - \frac{RT}{2} \ln \frac{(\pi m k)^{5/2}}{N h^3} + \frac{RT}{2} \ln \frac{8\pi^2 d^3 m k}{h^2} - \frac{\varrho}{2} \\ \quad + \frac{Q_0}{2} + \frac{RT}{2} = -\frac{RT}{2} \lg G + \frac{Q_0}{2} - L_H + \frac{RT}{2}, \end{cases}$$

wo

$$(11) \quad \begin{cases} RT \lg G = \frac{RT}{2} \ln T + RT \ln \frac{(\pi m k)^{5/2}}{N h^3} - RT \ln \frac{8\pi^2 m d^3 k}{h^2} \\ \quad + RT \ln 1000 + \varrho \end{cases}$$

die Bedeutung hat

$$\frac{C_{H_2}}{C_H} = G e^{-\frac{Q_0 + RT}{RT}}.$$

Schließlich komprimieren wir den Wasserstoff adiabatisch auf 1 Atm. oder $\lg C_{H_2}^0 = -\lg 0,0821 T$ und leisten dabei die Arbeit

1) O. Stern, Ann. d. Phys. 44. p. 500. 1914.

2) i ist das Trägheitsmoment des Wasserstoffmoleküls = $\frac{m}{2} d^2$, wo d der Molekulardurchmesser ist.

$$(12) \left\{ \begin{aligned} A_3 &= \frac{n}{2} R T \lg C_H - \frac{n}{2} R T \lg C_H^0 = - \frac{n}{2} R T \lg G - n L \\ &\quad + \frac{n}{2} Q_0 + \frac{n}{2} R T \lg 0,0821 T + \frac{n}{2} R T. \end{aligned} \right.$$

Hierzu kommt die äußere Arbeit

$$- \frac{n}{2} R T.$$

Den in G auftretenden Durchmesser d des Wasserstoffmoleküls setzen wir gleich dem Abstände der positiven Kerne (da es auf den Abstand der schweren Massen ankommt) im Bohr-Debyeschen Modelle¹⁾

$$d = \frac{2 h^2}{\pi^2 e^2 m_E (3 \sqrt{3} - 1)}.$$

Die Gesamtarbeit $A_1 + A_2 + A_3$ ist gleich der elektrischen Arbeit $E n F$, also

$$(13) \left\{ \begin{aligned} E &= \frac{R T}{n F} \lg P - \frac{R T}{2 F} \lg G - \frac{1}{F} \left(\frac{\lambda_0}{n} - \frac{L}{n} - \frac{J_1}{n} + J_H + L_H - \frac{Q_0}{2} \right) \\ &\quad + \frac{R T}{2} \lg 0,0821 T. \end{aligned} \right.$$

Nun ist aber

$$- \lambda + L + J_1 - n J_H - n L_H + n \frac{Q_0}{2} = U_0,$$

wo U_0 die Lösungswärme von 1 Mol Metall²⁾ beim absoluten Nullpunkte ist. Es ist aber

$$(14) U_0 = U - \int_0^T C_f dT + \frac{3}{2} R T - n \frac{3}{2} R T + \frac{n}{2} \left(\frac{3}{2} R T + \varrho \right).$$

Unsere Schlußformel für das Normalpotential eines n -wertigen Metalls gegen die Wasserstoffelektrode lautet also

$$(15) \left\{ \begin{aligned} E &= \frac{R T}{n F} \lg P - \frac{1}{n F} \int_0^T C_f dT + \frac{3}{2} \frac{R T}{n F} - \frac{R T}{2 F} \lg G - \frac{3}{4} \frac{R T}{F} \\ &\quad + \frac{\varrho}{2 F} + \frac{U}{F n} + \frac{R T}{2} \lg 0,0821 T = \frac{R T}{n F} \lg P \\ &\quad - \frac{R T}{2 F} \lg G + \frac{U_0}{n F} + \frac{R T}{2} \lg 0,0821 T. \end{aligned} \right.$$

Hierbei haben P und G die in den Gleichungen (5) und (11) angegebene Bedeutung und U bedeutet die Lösungswärme bei konstantem Volumen.

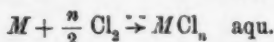
1) P. Debye, Sitzungsber. d. Münch. Akad. 9. Januar 1915.

2) In einer verdünnten Säure.

Bei einer Zelle von der Art Metall/normale Metallchloridlösung/Chlorelektrode lautet die Formel, wie eine ganz analoge Ableitung zeigt

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} E &= \frac{RT}{nF} \lg P + \frac{RT}{2F} \lg G' + \frac{U_0}{Fn} - \frac{RT}{2F} \lg C_{Cl_2} = -\frac{RT}{2F} \lg C_{Cl_2} \\ &+ \frac{RT}{nF} \lg P + \frac{RT}{2F} \lg G' - \frac{1}{nF} \int_0^T C_l dT + \frac{3}{2} \frac{RT}{nF} + \frac{3}{4} \frac{RT}{F} \\ &- \frac{q'}{2F} + \frac{U}{Fn} \end{aligned} \right.$$

Hier ist U die Bildungswärme des Vorganges



und G' wird erhalten, indem man in G die Größen m und d durch die entsprechenden ersetzt.

Es ist also

$$(17) \quad \lg G' = \lg G + \frac{1}{2} \lg M - \lg \frac{D^3}{d^3} + \frac{q' - q}{RT},$$

wo M das Atomgewicht, D den Molekulardurchmesser bedeuten. Es ist also das Normalpotential von Chlor (Brom usw.) gemessen gegen die Wasserstoffelektrode

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} E &= -\frac{RT}{2F} \lg G + \frac{q}{2F} - \frac{RT}{2F} \lg G' + \frac{U}{2F} + \frac{q'}{2F} - \frac{3}{2} \frac{RT}{F} \\ &+ \frac{RT}{F} \lg 0,0821 T \\ &= -\frac{RT}{F} \lg G - \frac{RT}{4} \lg M + RT \lg \frac{D}{d} - \frac{3}{2} \frac{RT}{F} + \frac{U}{2F} \\ &+ \frac{RT}{F} \lg 0,0821 T + \frac{q + q'}{F} \end{aligned} \right.$$

U ist die Wärmetönung der Reaktion $H_2 + Cl_2 \leftarrow 2HCl$ aqu. Bei einem festen elektronegativen Stoffe (etwa Schwefel) ist das Normalpotential

$$(19) \quad E = -\frac{RT}{nF} \lg P - \frac{RT}{2F} \lg G + \frac{U_0}{nF} + \frac{RT}{2F} \lg 0,0821 T.$$

Auch die Differenzen für Isotope lassen sich berechnen. Bei einem Atomgewichte 200 und einem $\beta\gamma = 58$ (Einsteinischer Wert für Blei) entspricht einer Erhöhung des Atomgewichts um 1 eine Potentialänderung

$$+ \frac{0,0002}{n} \text{ Volt}$$

einer Erhöhung von βv um 1 eine Potentialänderung

$$+ \frac{0,0013}{n} \text{ Volt}$$

einer Erhöhung um 1 kj eine Potentialänderung

$$+ \frac{0,0104}{n} \text{ Volt.}$$

Hevesy und Paneth¹⁾ haben in ihren (von ihnen selbst als vorläufig bezeichneten) Messungen diese Unterschiede nicht gefunden, doch kann auch hier Komplexbildung (§ 2) hineinspielen.²⁾ Wir wollen die einzelnen Zahlen für einen bestimmten Fall hersetzen, damit der Einfluß der einzelnen Summanden klar wird. Es ist

$$\frac{RT}{F} \lg P = \frac{3}{2} \frac{RT}{F} \lg M + \frac{RT}{F} + \frac{RT}{F} \lg \frac{(2\pi m_H k T)^{3/2}}{N h^3} \cdot 1000 \\ - \frac{T}{F} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_f dT.$$

Dazu nehmen wir die Korrekturen von U_0 , so daß die Formel lautet

$$E = \frac{3}{2} \frac{RT}{nF} \lg M - \frac{T}{Fn} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_f dT - \frac{1}{Fn} \int_0^T C_f dT + \frac{RT}{Fn} \lg \\ \frac{(2\pi m_H k T)^{3/2}}{N h^3} \cdot 1000 + \frac{5}{2} \frac{RT}{nF} - \frac{RT}{2F} \lg G - \frac{3}{4} \frac{RT}{F} + \frac{q}{2F} + \frac{U}{Fn}.$$

Nun ist für $T = 291^\circ$

$$- \frac{RT}{4F} \lg G + \frac{q}{2F} - \frac{3}{4} \frac{RT}{T} + \frac{RT}{2} \lg 0,0821 T: \\ - \frac{RT}{\frac{1}{4}F} \ln T - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\pi m_H k)^{3/2}}{N h^3} = + 0,079 \text{ Volt,} \\ - \frac{RT}{2F} \ln 1000 + \frac{RT}{2F} \lg 0,0821 T = - 0,047 \text{ Volt,} \\ + \frac{RT}{2F} \lg \frac{4\pi^2 d^2 m k}{h^3} = + \frac{RT}{2F} \ln \frac{8 h^3 k}{\pi^2 m_R e^4 (14 - 3\sqrt{3})} = - 0,049 \text{ Volt,} \\ - \frac{3}{4} \frac{RT}{F} = - 0,019 \text{ Volt,} \\ \hline - 0,036 \text{ Volt.}$$

1) G. v. Hevesy u. F. Paneth, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1916.

2) Nachtrag bei der Korr. Wenn die Atomkräfte gleich sind, also $\nu_1^2 : \nu_2^2 = m_2 : m_1$, kompensiert sich der Einfluß von m und ν . Vergl. K. Fajans, Elster und Geitel, Festschrift. 1915.

In dem vom Metall abhängigen Teil ist

$$\begin{aligned} \frac{RT}{F} \lg \frac{(2\pi m_H k T)^{1/2}}{N h^3} 1000 &= 0,009 + 3 \cdot 0,058 = 0,182_5 \\ \frac{5}{2} \frac{RT}{F} &0,062_5 \\ \hline &0,245 \text{ Volt.} \end{aligned}$$

Führen wir die Rechnung etwa für Cu durch, so ist

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} \frac{RT}{F} \lg M &0,166 \text{ Volt} \\ \frac{RT}{F} \lg \frac{(2\pi m_H k T)^{1/2}}{N h^3} 1000 + \frac{5}{2} \frac{RT}{F} &0,245 \\ - \frac{T}{F} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT &- 0,049 \\ - \frac{1}{F} \int_0^T C_p dT &- 0,048 \\ \hline &0,314 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Durch 2 dividiert (da Cu zweiwertig)} &= 0,157 \\ + \frac{U}{F_2} &- 0,347 \\ - \frac{RT}{2F} \lg G + \frac{q}{2F} - \frac{3}{4} \frac{RT}{F} &- 0,036 \\ \hline &- 0,226 \text{ Volt} \end{aligned}$$

§ 2. Zahlenresultate und Diskussion.

In nachstehender Tabelle sind die benutzten Werte angeführt.

Tabelle 1.

Metall	Nach der Formel von		Lösungswärme	Atomgewicht
	Einstein	Nernst-Lindemann		
Al		398	$506 \cdot 10^{10}$ erg	27,1
Ag		215	$-106 \cdot 10^{10}$ erg ¹⁾	107,88
Ca		240	$+480 \cdot 10^{10}$ erg (460)	40,1
Cu		315	$-67 \cdot 10^{10}$ erg (Cu ⁺)	63,57
			$-66 \cdot 10^{10}$ erg (Cu ²⁺)	
Fe		470	$+93 \cdot 10^{10}$ erg (Fe ²⁺)	
			$-39 \cdot 10^{10}$ erg (Fe ³⁺)	55,9

1) R. Aegg, Handbuch der anorg. Chemie.

Tabelle I (Fortsetzung).

Metall	Nach der Formel von		Lösungswärme	Atomgewicht
	Einstein	Nernst-Lindemann		
Hg ($\frac{1}{2}$ Hg ₂ ⁺⁺)		97 ¹⁾	- 83 · 10 ¹⁰ erg	200
Pb	58 ¹⁾		+ 2 · 10 ¹⁰ erg	206,9
Tl		96	+ 112 · 10 ¹⁰ erg	204,1
Zn		235 ¹⁾	+ 147 · 10 ¹⁰ erg	65,4
Mg		300	+ 227,9 · 10 ¹⁰ erg	24,36
Na		192	+ 240 · 10 ¹⁰ erg	23,05

Element	Bildungswärme	Vorgang	Atomgewicht	Anmerkung
J ₂	50400 cal	$\frac{1}{2}$ H ₂ + $\frac{1}{2}$ F ₂ → HF aqu.	19	
Cl ₂	39310 cal ¹⁾	$\frac{1}{2}$ H ₂ + $\frac{1}{2}$ Cl ₂ → HCl aqu.	35,45	
	32040 cal			
Br ₂	33340 cal ¹⁾	$\frac{1}{2}$ H ₂ + $\frac{1}{2}$ Br ₂ → HBr aqu.	79,96	Dampfdruck 152 mm
				Dampfdruck = 0,17 mm
J ₂	20660 cal ¹⁾	$\frac{1}{2}$ H ₂ + $\frac{1}{2}$ J ₂ → HJ aqu.	127	d = 4,52 · 10 ⁻⁸ cm ³)

Die Genauigkeit der Wärmetönung ist nach Pollitzer (l. c. p. 69) höchstens 300 cal, was einen Fehler von

$$\frac{0,013 \text{ Volt}}{n}$$

bedingt.

Das Resultat unserer Rechnungen ist in folgender Tabelle enthalten. Steht in der Rubrik „ber.“ ein zweiter Wert in Klammern, so bezieht er sich auf den zweiten eingeklammerten Wert der Wärmetönung in Tab. 1. In der Spalte „beob.“ bedeuten B. die Werte der Potentialkommission der Bunsen-Gesellschaft⁴⁾, W. die Werte von Wilsmore.⁵⁾

Bei der Diskussion unserer Resultate können wir mehrere Gruppen unterscheiden. Bei Mg, Al, Fe stimmen die Resultate gar nicht. Hierüber wird man sich aber nicht sehr wundern, da ja die Ungenauigkeit der Messungen von Lösungs-

1) Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem. Stuttgart 1912.

2) Weitere Rechnung für flüssiges Hg nach Pollitzer, l. c. p. 150.

3) O. Sackur, Ann. d. Phys. 40. p. 97. 1913.

4) Abh. d. D. Bunsen-Gesellschaft. Nr. 5, Halle 1911, zitiert nach Le Blanc, Lehrb. d. Elektrochemie. Leipzig 1914.

5) Zeitschr. f. physik. Chemie 35. p. 291. 1900.

Tabelle 2.

Normalpotentiale gegen die Normalwasserstoffelektrode.

Element	Ion	beob.	$\frac{U}{F n}$	ber.	ber.—beob.	Ionen- beweg- lichkeit ¹⁾
Mg	Mg ^{..}	+1,55 B +1,482 W	2,360	+2,456	+0,91 B +0,97 W	45
Al	Al ^{...}	+1,276 W	+1,745	+1,805	+0,529 W	
Fe	Fe ^{..}	+0,43 B +0,344 W	+0,481	0,598	+0,268 B +0,254 W	45 ²⁾
	Fe ^{...}	0,04 B	-0,135	-0,062	-0,102 B	43 ²⁾
Na	Na [·]	+2,8 B	+2,486	+2,682	-0,1 B	43
Ca	Ca ^{..}	+2,5 B	+2,484 (+2,380)	+2,581 2,477	+0,1 (0,0)	51
Cu	Cu ^{..}	-0,34 B -0,329 W	-0,347	-0,226	+0,11 B +0,103 W	46
	Cu [·]	-0,51 B	-0,683	-0,405	+0,10	
Zn	Zn ^{..}	+0,76 B 0,770 W	+0,760	+0,859	+0,10 B +0,099 W	46
Hg	Hg ₂ ^{..}	-0,78 B -0,753 W	-0,859	-0,776 ³⁾	+0,00 B -0,02 W	
Ag	Ag [·]	-0,80 B -0,771 W	-1,097	-0,837	-0,04 B -0,066 W	54,3
Pb	Pb ^{..}	+0,12 B +0,151 W	+0,021	+0,096	-0,02 B -0,055 W	61
Tl	Tl [·]	+0,32 B	+0,074	+0,282	-0,04 B	66
F ₂ gasf.	F [·]	-1,9 B	-2,187	-2,277	-0,4	46,6
Cl ₂ gasf.	Cl [·]	-1,35 B -1,353 W	-1,706	-1,800	-0,45 B -0,447 W	65,3
Br ₂ fl.	Br [·]	-1,08 B -0,993 W	-1,390	-1,489	-0,41 B -0,496 W	66,0
J ₂ fest	J [·]	-0,54 B	-0,896	-0,960	-0,42	66,5

wärme und Potential bei Magnesium und Aluminium klar ist und bei Eisen die beiden gemessenen Spannungswerte so große Unterschiede zeigen. Bei Natrium und Calcium stimmen (eigentlich überraschenderweise) die berechneten Werte innerhalb der Meßgenauigkeit. In der folgenden Gruppe⁴⁾ ist die Differenz berbeob. im Mittel + 0,10 Volt, aber konstant; d. h., wenn auch die Kette Cu/H falsch berechnet ist, so ist die Kette Cu^{..}/Cu[·], Cu/Zn richtig gefunden. Dies ist insofern bemerkenswert, als innerhalb der Gruppe verschiedene

1) Le Blanc, l. c. p. 85.

2) G. v. Hevesy, Jahrb. f. Rad. u. Elektr. 13. p. 274. 1917.

3) $D = dH$, der Durchmesser des Hg^{..} gleich dem des Wasserstoffmoleküls gesetzt.

4) Ein- und zweiwertiges Kupfer, Zink, eventuell Calcium.

Wertigkeiten vorkommen, so daß in der Formel einmal $\lg P$, dann $\frac{1}{2} \lg P$ auftritt, und außerdem das Atomgewicht von Cu = 64 bis ca. = 40 variiert.

In der nächsten Gruppe Hg₂, Ag, Pb, Tl ist die Differenz wieder konstant -0,03 nach den Werten der Bunsen-Gesellschaft, -0,05 nach Wilsmore. Eventuell könnte man den Wert von Fe⁺⁺⁺ (-0,10) noch hierher rechnen, vielleicht aber auch mit Na in eine neue Gruppe. Auch hier gilt das oben über Wertigkeit und Atomgewicht Gesagte. Calcium könnte nach dem eingeklammerten Werte auch hierher gehören.

Zu den Halogenen übergehend, sehen wir daß die Differenz für Chlor, Brom und Jod die gleiche, für Fluor aber kleiner ist.

Für Brom und Jod wurde dabei von Formel (18) und nicht von Formel (19) ausgegangen, weil die spezifische Wärme von festem Jod noch nicht sicher bekannt ist und daher lieber die experimentell gemessenen Dampfdrucke zur Umrechnung auf festes Jod benutzt wurden.

Wir haben nun Gründe für die Differenzen zwischen Rechnung und Messung sowie für die sonderbare Gruppenbildung zu suchen. In einer falschen Annahme der spezifischen Wärme der festen Körper kann die Ursache nicht liegen, da sich das Potential für Zellen, in denen sich nur feste Körper außer den obigen Elementen umsetzen, richtig berechnen läßt.¹⁾ Eine prinzipielle Ungültigkeit der Annahmen A und B würde die Gruppenbildung unabhängig von der Wertigkeit kaum verstehen lassen. Es bleibt daher nur die Annahme übrig, daß die Messungen sich auf etwas anderes beziehen wie die Rechnungen, d. h. daß in den chemischen Normallösungen die Konzentration der *freien Ionen* nicht gleich Eins ist. Zu dem Schlusse, daß ein Teil der Ionen nicht frei ist, sondern mit dem Lösungsmittel Komplexe bildet, sind die Elektrochemiker auf Grund anderer Erscheinungen (Ionenbeweglichkeit, Polarisierung) schon seit längerer Zeit gekommen.²⁾ Da eine Änderung der Ionenkonzentration um eine Zehnerpotenz das Potential um

$$\frac{0,0577}{n} \text{ Volt}$$

ändert, unsere Differenzen aber von der Größenordnung 0,11, 0,06, 0,46 sind, sieht man, daß nur wenig Ionen frei, fast

1) Pollitzer, l. c.

2) Vgl. Le Blanc l. c. p. 71, 117, 256, 300. — J. von Laar, Lehrbuch d. theoret. Elektrochemie. p. 40. Leipzig 1907.

alle Ionen zu Komplexen verbraucht sein müssen. Dann ist aber auch die experimentell gemessene Lösungswärme L nicht gleich U , sondern es tritt noch die Wärmetönung bei der Komplexbildung q dazu.

Es ist also

$$(20) \quad E_{\text{exp.}} = E_{\text{ber.}} - \frac{RT}{n} \lg C_J - q_J + RT \lg C_H + q_H,$$

wo C_J die wahre Konzentration der freien Metallionen bedeutet, C_H und q_H sich analog auf das Wasserstoffion beziehen und $E_{\text{ber.}}$ die in Tab. 2 angeführten Werte bedeutet, in denen die Lösungswärme auftritt. Die Berechnung der Komplexbildung gibt nun, wenn sich ν Wassermoleküle mit einem Ion vereinigen:

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} RT \lg C_K - RT \lg C_J &= +q + T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\gamma_K - \nu \gamma_{H_2O}) dT \\ &+ \left[S_K - R + R \ln \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{N h^3} \right] T. \end{aligned} \right.$$

Hier bedeutet C_K die Konzentration des Komplexions, die wir gleich der Gesamtkonzentration gleich Eins setzen, γ_{H_2O} die spezifische Wärme des Wassers, γ_K die des Komplexes, abgesehen von dem Teil $\frac{3}{2}R$, der von der fortschreitenden Bewegung herrührt. Die aktive Masse des Wassers ist konstant gesetzt, die Entropiekonstante Null, da es sich um einen reinen kondensierten Stoff handelt. Setzen wir dies in (20) ein, so ergibt sich

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned} E_{\text{exp.}} &= E_{\text{ber.}} + \frac{T}{Fn} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\gamma_K - \nu \gamma_{H_2O}) dT \\ &+ \left[S_K - \left(R + R \ln \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{N h^3} \right) \right] \frac{T}{Fn} - \{ \} . \end{aligned} \right.$$

In der geschwungenen Klammer steht der entsprechende Ausdruck für Wasserstoff. Setzt man $E_{\text{ber.}}$ ein, so sieht man, daß die Formel für $E_{\text{exp.}}$ aus der für $E_{\text{ber.}}$ hervorgeht, indem man an Stelle der spezifischen Wärme und Entropiekonstante des freien Ions, das nur in geringer Menge auftritt, Entropiekonstante und spezifische Wärme des Komplexions (minus der spezifischen Wärme des verbrauchten Wassers) einsetzt. Wir können also mit Sicherheit nur aussagen, daß innerhalb der früher angeführten Gruppen

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} K &= \frac{T}{nF} \left\{ S_K - \left(R + R \ln \frac{2\pi m k^{1/2}}{N h^3} \right) \right. \\ &\quad \left. + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\gamma_K - \nu \gamma_{H_2O}) dT \right\} \end{aligned} \right.$$

konstant ist.

Nun ist es bemerkenswert, daß sich die Ionen auch bezüglich ihrer Beweglichkeit in Gruppen ordnen lassen. Wie aus der Tabelle ersichtlich, liegen die Beweglichkeiten alle nahe bei 45 oder 52 oder 65, und zwar entspricht bei den positiven Elementen einer Beweglichkeit um 45 ein Wert von $K_M - K_H = -0,10$ Volt, einer Beweglichkeit um 54 oder 65 $K_M - K_H = +0,08$ Volt, wobei Na und Fe^{+++} mit einer Beweglichkeit 43 und $K_M - K_H = +0,11$ Volt vielleicht eine dritte Gruppe bilden und Ca zur zweiten Gruppe gerechnet ist, was mit der Meßgenauigkeit bei diesem Element nicht im Widerspruch steht, Magnesium und Ferroion fällt ganz heraus.

Die Gruppenbildung bei der Beweglichkeit ist schon früher aufgefallen und damit erklärt worden¹⁾, daß innerhalb einer Gruppe eine bestimmte Anzahl Wassermoleküle addiert wird. Diese Auffassung macht vielleicht auch die Konstanz von K erklärlich.

Nehmen wir an, daß elektronegative Ionen die gleiche Anzahl Wassermoleküle addieren wie elektropositive der gleichen Beweglichkeit, so entspricht ihnen auch das gleiche K . Dann gehört Fluor zur ersten, Chlor, Brom, Jod zur zweiten Klasse und wir können K_M und K_H einzeln berechnen.

Es ist

$$\begin{array}{rcl} K_{Ag} - K_H & = & +0,03 \text{ Volt} \\ -K_J - K_H & = & +0,42 \text{ Volt} \\ \hline -2 K_H & = & 0,45 \text{ Volt} \end{array} \quad K_{Ag} = K_J$$

$K_H = -0,22$ Volt, $K_{Ag} = -0,19$ Volt für die zweite Gruppe. Aus $K_{Cu} - K_H = -0,10$ Volt folgt $K_{Cu} = -0,32$ Volt für die erste Gruppe. Für Fluor, das zur ersten Gruppe gehört, erhalten wir dann

$$E_{exp.} - E_{ber.} = -K_F - K_H = 0,32 + 0,22 = 0,54,$$

ein Wert, der um 0,14 Volt zu groß ist; doch ist der Fluorwert nur auf Zehntel Volt gegeben. Ist aber die obige Annahme über die negativen Ionen falsch, so kann man auch

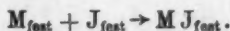
1) Vgl. van Laar, l. c. p. 40.

annehmen, daß K_H und K_J für die zweite Gruppe einzeln nahe Null sind, d. h. Wasserstoff und die Metalle der zweiten Gruppe fast nicht hydratisiert sind.

§ 3. Zusammenhang mit den aus dem Nernstschen Wärmetheorem abgeleiteten Formeln.

Wir wollen nun den Zusammenhang unserer Formeln mit den Nernstschen betrachten.¹⁾ Dazu berechnen wir die Spannung einer Zelle, bei der eine Metallelektrode des einwertigen Metalles M und etwa eine feste Jodelektrode in eine gesättigte Lösung des Metalljodids tauchen.

Beim Durchgang der Elektrizitätsmenge F geht folgender Prozeß vor sich



Das Jodid scheidet sich aus, da die Lösung gesättigt ist. Die Lösung selbst dient also nur als Zwischenkörper, der sich nicht verändert; die Umsetzung trifft nur reine feste Körper, daher ist das Nernstsche Wärmetheorem anwendbar, das ergibt²⁾

$$(24) \quad E_K = \frac{Q_0}{F} - \frac{T}{F} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_M + C_J - C_S) dT,$$

wo sich der Index S auf das feste Salz bezieht. Diese Formel erhält man einfach aus der Integration der Gleichungen

$$(25) \quad \begin{cases} E_K F - Q = FT \frac{dE_K}{dT}, \\ Q = Q_0 - \int_0^T (C_M + C_J - C_S) dT. \end{cases}$$

Dabei sind die Integrationskonstanten in Gleichung (24) nach dem Nernstschen Wärmetheorem gleich Null gesetzt, was eben nur bei reinen kondensierten Stoffen möglich ist.

Um aus der elektromotorischen Kraft unserer Zelle mit der gesättigten Lösung³⁾, deren Ionenkonzentration C sei, das Normalpotential (Lösung mit der Konzentration 1) zu berechnen, benutzen wir die Nernstsche Formel

$$(26) \quad E = E_K + 2 \frac{RT}{F} \lg C.$$

1) W. Nernst, Theoretische Chemie. VI. Auflage. p. 733f. 1909.

2) Pollitzer, l. c. p. 32 u. 146.

3) Das Jodid sei schwerlöslich.

(Der Faktor 2 rührt daher, daß die Konzentration der positiven und negativen Ionen C ist.) Unsere Aufgabe ist nun, die Löslichkeit zu berechnen; das geschieht ganz ähnlich wie in Gleichung (6), indem wir die Entropieänderung einerseits durch die Lösungswärme L

$$\frac{L}{T} = \frac{L_0}{T} - \frac{1}{T} \int_0^T (3R - C_s) dT,$$

andererseits durch die Differenz der Entropien der gelösten Ionen und des festen Salzes ausdrücken. Letztere ist gleich

$$S_s = \int_0^T \frac{C_s}{T} dT = \frac{1}{T} \int_0^T C_s dT + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_s dT.$$

Die Entropie der gelösten Ionen ist nach Annahme A und B

$$(27) \quad \left\{ \begin{aligned} S_M + S_J &= 2 \left(\frac{3}{2} R \ln T - R \ln \frac{C}{1000} + \frac{5}{2} R \right) \\ &+ R \ln \frac{(2\pi m_M k)^{3/2}}{N h^3} + R \ln \frac{(2\pi m_J k)^{3/2}}{N h^3}. \end{aligned} \right.$$

Das ergibt

$$(28) \quad \left\{ \begin{aligned} 2RT \ln C &= 3RT \ln T + 5RT + RT \ln \frac{(2\pi m_M k)^{3/2}}{N h^3} \\ &+ RT \ln \frac{(2\pi m_J k)^{3/2}}{N h^3} + 2RT \ln 1000 + L_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_s dT. \end{aligned} \right.$$

Setzen wir das in Formel (26) ein, so ergibt sich genau die Spannung, die man aus Formel (15) und (19) erhält.

II. Elektronentheoretischer Teil.

§ 4. Die Gleichgewichte.

Wir betrachten wieder eine Zelle, bestehend aus den Metallelektroden M_1 und M_2 , jede in der zugehörigen, einfach normalen Lösung, und wollen jetzt näher auf die einzelnen Vorgänge eingehen. Die Metalle seien beide einwertig; für die auf Zwei bezüglichen Größen wollen wir griechische Buchstaben wählen. Wir haben im ersten Teil die Arbeit berechnet, die man gewinnt, wenn man 1 Mol-Atome von M_1 löst, sie dissoziiert, die Elektronen mit den Ionen von M_2 vereinigt und die so entstandenen Atome ausscheidet. Die so gewonnene Arbeit A haben wir gleich EF gesetzt. Nun

wollen wir die Arbeit auf einem anderen Wege berechnen. Im Metall befinden sich neutrale Atome, positive Ionen und Elektronen im Gleichgewicht. Wir dissoziieren nun 1 g-Atom in der Elektrode M_1 (natürlich ohne Arbeitsleistung), schaffen dann erst die positiven Ionen in die Lösung und die äquivalente Menge Ionen von M_2 aus der Lösung in die Elektrode M_2 , dann die entstandenen Elektronen aus der Elektrode M_1 durch die Lösung in die Elektrode M_2 und vereinigen sie dort bei ihrer Gleichgewichtskonzentration mit den Ionen zu neutralen Atomen von M_2 (natürlich wieder ohne Arbeitsleistung). Die gewonnene Arbeit beim Hinüberschaffen der positiven Ionen sei A_J . Diejenige beim Hinüberschaffen der Elektronen ist

$$(29) \quad RT \lg \frac{C_E}{\gamma_E} + (E_1 - E_2) F,$$

wo C_E , γ_E die Gleichgewichtskonzentrationen der Elektronen in den Metallen 1 und 2, E_1 und E_2 die Potentialsprünge an den Elektroden sind. Schaffen wir die Elektronen statt durch die Lösung durch einen Schließungsdraht hinüber, so wird die Arbeit

$$(30) \quad RT \lg \frac{C_E}{\gamma_E} - E_3 F + EF,$$

wo E_3 die Kontaktpotentialdifferenz an der Berührungsstelle der beiden Metalle und E der Potentialabfall längs des Schließungsbogens ist. Es ist also, wie es sein muß

$$(31) \quad E = E_1 - E_2 + E_3.$$

Andererseits ist, wie das Gleichgewicht an der Berührungsstelle der beiden Metalle lehrt¹⁾

$$(32) \quad \begin{cases} \frac{C_E}{\gamma_E} = e^{+\frac{E_3 F}{RT}}, \\ \frac{RT}{F} \lg \frac{C_E}{\gamma_E} = E_3. \end{cases}$$

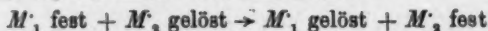
Daraus folgt, daß die Arbeit beim Überführen der Elektronen aus einer Elektrode in die andere EF ist. Da aber die Gesamtarbeit beim Überführen der Elektronen + der Arbeit beim Überführen der positiven Ionen, wie wir gesehen haben, gleich

1) Abzuleiten entweder aus der Betrachtung der Entropie beim Überführen analog wie § 2b oder direkt aus dem Boltzmannschen $e^{-\lambda \epsilon}$ -Theorem.

ist der Arbeit bei dem in § 1 beschriebenen Prozesse, der von den neutralen Atomen ausgeht, also ebenfalls EF

$$A_J + EF = A = EF$$

folgt, daß A_J die Arbeit bei dem Prozeß



gleich Null ist oder daß in der offenen Zelle in bezug auf die positiven Ionen Gleichgewicht herrscht. In bezug auf die Elektronen ist das nicht der Fall, sie sind arbeitsfähig; beim Überführen leisten sie die ganze Arbeit der Zelle. Daß der Ausgleich nicht bei offener Zelle stattfindet (wenigstens nicht merkbar) kann seinen Grund nur darin haben, daß der Eintritt der Elektroden an der Grenzfläche Elektrode/Lösung stark gehemmt wird. Es wirkt also diese Grenzfläche wie eine halbdurchlässige Wand, die die Ionen durchläßt, nicht aber die Elektronen. Wäre das nicht der Fall, könnte sich auch das Elektronengleichgewicht herstellen, so würde der chemische Vorgang auch in der offenen Zelle (irreversibel) so lange vor sich gehen, bis sich Konzentrationen hergestellt haben, die das Potential $E_1 - E_2$ Null ergeben, da dann erst das Überführen der Elektronen keine Arbeit erfordern würde, d. h. auch die Elektronen im Gleichgewicht wären.

Wieso ist es möglich, daß die Grenzfläche die Elektronen so langsam durchläßt? Wie man sich leicht überzeugt, reicht die Annahme einer Doppelschicht (deren positiver Belag am Metall liegen muß, um die Elektronen zu hemmen) nicht aus, um die Langsamkeit des Ausgleiches zu erklären. Denn wenn die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung C ist, also

$$\frac{C}{C_E} = e^{-\frac{\varphi}{RT}},$$

so ist die Zeit, die zum Durchtritt des Bruchteiles μCV erforderlich ist ($\mu \ll 1$) (die Rückströmung ist nicht berücksichtigt¹⁾),

$$\tau = \frac{\sqrt{2\pi m}}{\sqrt{RT}} \mu \frac{V}{O},$$

also unabhängig von der Stärke der Doppelschicht.

1) Die Differentialgleichung lautet

$$VC \frac{d\mu}{dT} = O \frac{C_E}{2} \sqrt{\frac{RT}{\pi}} e^{-\frac{\varphi_1}{RT}} = \frac{CO}{2} \sqrt{\frac{RT}{\pi}}.$$

V ist das Volum der Lösung, O die Elektrodenfläche, δ (vgl. später) der Abstand der Doppelschichten.

Dagegen erhalten wir die erwünschte Verzögerung, wenn wir erst eine starke Doppelschicht (positiver Belag am Metall), dann eine entgegengesetzte annehmen.

So finden wir für die Zeit, die zum Durchfließen der Menge

$$\mu C \left(C = C_F e^{-\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{RT}} \right)$$

nötig ist, angenähert

$$= 4 \sqrt{\frac{\pi m}{2RT}} \frac{V}{O} \mu e^{-\frac{\varphi_1}{RT}},$$

wobei wieder die Rückströmung vernachlässigt ist. Für die positiven Ionen (für die die zweite Schicht die hemmende ist) folgt dagegen

$$t = 2 \sqrt{\frac{\pi m}{RT}} \sqrt{\mu \frac{V}{O}} e^{-\frac{\varphi_1}{RT}},$$

wobei μ auf die Gleichgewichtskonzentration der positiven Ionen

$$\frac{C_J}{C_J} = e^{-\frac{\varphi_1}{RT}}$$

bezogen ist. Durch eine solche genügend starke Schicht kann also der Durchtritt der negativen Ionen so stark verzögert werden, ohne daß die positiven merklich beeinflusst werden, daß die Grenzfläche als halbdurchlässige Wand wirkt.¹⁾

§ 5. Direkte Berechnung des positiven Ionengleichgewichtes.

Nun gehen wir zur direkten Betrachtung des Ionengleichgewichtes über. Wir fassen das Metall als eine verdünnte feste Lösung der positiven Ionen in den neutralen Atomen auf. Nun ist nichts darüber bekannt, wie die Entropie in diesem Falle beschaffen ist, d. h. ob wir den gelösten Stoff als festen Körper mit der Entropiekonstante Null oder, was mir wahrscheinlicher dünkt, als „gasähnlich“ wie in gewöhnlicher Lösung mit der auf Grund der Annahme A folgenden Entropiekonstante auffassen sollen. Wir werden allgemein²⁾

1) Auch die materiellen Wände können wir als zwei Doppelschichten auffassen, da das Kraftfeld der Wandmoleküle wohl ein Potentialfeld ist, also das reversible Durchführen eines kleinen Teilchens durch eine Wand keine Arbeit erfordert, sondern nur das Eindringen (erste Doppelschicht); diese Arbeit muß beim Austritt (entgegengesetzte zweite Doppelschicht) wieder gewonnen werden.

2) Der Index J bedeutet positive Ionen im festen Körper, JL in Lösung.

$$(33) \quad S_{Jf} = -R \ln C_{Jf} + \int_0^T \frac{C_{Jf}}{T} dT$$

setzen, wo

$$(33') \quad \int_0^T \frac{C_{Jf}}{T} dT \text{ möglicherweise} = \frac{3}{2} R \ln T + \frac{5}{2} R + R \ln \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{N h^3}$$

ist.

Dann gilt für das Gleichgewicht an der Grenzfläche 1¹⁾

$$(34) \quad \left\{ \begin{aligned} + R T \lg \frac{C_{Jf}}{C_{JL}} &= T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_{Jf} - \frac{3}{2} R) \\ &- \left(R + R \ln \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{N h^3} \right) T - Q_1 + E_1 F, \end{aligned} \right.$$

wo $-Q_1$ die beim absoluten Nullpunkte erforderliche Arbeit ist, um das Ion aus dem festen Metalle durch eine Grenzfläche ohne Spannung in Lösung zu bringen.

Da für das Normalpotential $C_{JL} = \Gamma_{JL} = 1$ ist, erhalten wir

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} (E_1 - E_2) F &= Q_1 - Q_2 + R T \lg \frac{C_{Jf}}{\Gamma_{Jf}} - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_{Jf} - \gamma_{Jf}) dT \\ &+ R T \ln \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{N h^3} - R T \ln \frac{(2\pi \mu k)^{3/2}}{N h^3}. \end{aligned} \right.$$

Nun haben wir weiter für das Dissoziationsgleichgewicht im Metall

$$(36) \quad \left\{ \begin{aligned} R T \lg 10^{-6} C_{Jf} \cdot C_E &= -J_1 + T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_{Jf} + \frac{3}{2} R - C_f) dT \\ &+ \left[R + R \ln \frac{(2\pi m_E k)^{3/2}}{N h^3} \right] T, \end{aligned} \right.$$

$$(37) \quad \left\{ \begin{aligned} F E_1 &= Q_1 - J_1 + T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (3R - C_f) dT \\ &+ \left[2 + \ln \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{N h^3} + \ln \frac{(2\pi m_E k)^{3/2}}{N h^3} \right] R T - R T \lg \frac{C_{E_f}}{10^6} \end{aligned} \right.$$

und die entsprechende Gleichung für das Metall 2. J_1 bedeutet dabei die Ionisationswärme im Metall beim absoluten Null-

1) Wenn in den Integralen R auftritt, ist natürlich an der unteren Grenze Null als Integralwert zu setzen, da die untere Grenze durch die Entropiekonstante berücksichtigt wird.

punkt, der Zersetzungsgrad ist so gering angenommen (was die Zahlenrechnung bestätigt), daß die „aktive Masse“ des neutralen Metalles konstant gesetzt werden kann. Setzen wir Gleichung (36) in (35) ein und berücksichtigen (32), so erhalten wir für $E_1 - E_2 + E_3 = E$ genau dasselbe Resultat wie in (15), da $-J_1 + Q_1 - Q_2 + J_2 = U_0 - V_0$ ist.

Ist das Metall 1 n -wertig, so tritt in (37) einfach nE_1 an die Stelle von E_1 . Wenn im Metall das zweite Elektron erst nach dem ersten abdissoziieren kann, wie wir annehmen wollen (da sonst bei ungleicher Anordnung der zwei Elektronen zwei verschiedene einwertige positive Ionen im Metall bestehen würden), so treten außer (36) noch folgende Gleichungen auf:

$$(38) \left\{ \begin{aligned} RT \lg \frac{C_{Jf}^{(n)} C_E}{10^3 C_{Jf}^{(1)}} &= -J_2 + T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_{Jf}^{(2)} - C_{Jf}^{(1)}) dT + \frac{3}{2} R - C_{Jf}^{(1)} dT \\ &+ RT + RT \ln \frac{(2\pi m_E k)^{3/2}}{N h^3}. \end{aligned} \right.$$

Da $-\sum J_n + Q_1^{(n)} = U_0$ ist, so stimmt das Resultat wieder mit dem ersten Teil.

Für die Zahl der Elektronen in 1 cm³ erhalten wir bei einem einwertigen Metall, wenn a der den Elektronen, b der den positiven Ionen zur Verfügung stehende freie Raum ist (< 1), aus $b C_{Jf} = a C_{Ef}$

$$\lg V = \lg N \sqrt{b a} - \frac{J_1}{2RT} + \frac{3}{4} \ln T + \frac{1}{2R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_{Jf} - C_f) dT + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{(2\pi m_E k)^{3/2}}{N h^3}.$$

Wir wissen, daß J_1 von der Größenordnung RT ist, C_{Jf} wird von C_f auch nicht sehr verschieden sein. Nun ist

$$\frac{1}{2} \lg_{10} \frac{(2\pi m_E k)^{3/2}}{N h^3} = 0,78556 - 5.$$

Wir haben also für $T = 291$ (J_1 und C in Kalorien)

a) allgemein

$$\lg_{10} \frac{V}{N} \sqrt{\frac{1}{ab}} = 0,13348 - 2 - \frac{J_1}{9,14 T} + \frac{1}{9,14} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_{Jf} - C_f) dT,$$

b) für (33')

$$\lg^{10} \frac{V}{N} \frac{1}{\sqrt{ab}} = 0,86648 - 4 + \frac{3}{4} \lg^{10} M - \frac{J_1}{9,14} \\ + \frac{1}{9,14} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \left(\frac{3}{2} R - C_f \right) dT$$

(M Atomgewicht). Die Annahme, daß die Elektronenkonzentration sehr klein ist, ist also gerechtfertigt. Bei mehrwertigen Ionen ist die Rechnung komplizierter. Da

$$\frac{a}{b} C_E = C^{(v)}_J + C^{(w)}_J + C^{(u)}_J$$

ist, muß man eine algebraische Gleichung $n + 1$ ten Grades lösen. Wenn nicht

$$-J_2 + T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C^{(w)}_{Jf} - C^{(u)}_{Jf}) dT > RT,$$

so überwiegt im Metall die erste Dissoziation und wir können Formel (38) auch dann beibehalten.¹⁾

Für das Kontaktpotential erhalten wir

$$(39) \left\{ \begin{aligned} 2E_2 &= \frac{2RT}{F} \lg \frac{C_E}{\gamma_E} = -\frac{1}{F} (J_1 - J_2) + \frac{T}{F} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T [(C_{Jf} - C_f) \\ &\quad - (\gamma_{Jf} - \gamma_f)] dT + \frac{RT}{F} \lg \frac{b\alpha}{a\beta} \text{ im Fall a),} \\ \text{im Fall b) tritt } \frac{3}{4} \lg^{(10)} \frac{M_1}{M_2} \text{ hinzu. } ^2) \end{aligned} \right.$$

§ 6. Gaselektroden.

Zur Herstellung von Gaselektroden benutzt man platierte Platinelektroden, in denen sich das Gas leicht löst.

Bei Wasserstoffelektroden ist die Konzentration der ge-

1) K. Herzfeld, Ann. d. Phys. 41. p. 45. 1913. Außerdem folgt dies daraus, daß infolge der Kleinheit der Kontaktpotentiale die C_E von Metall zu Metall nicht sehr variieren können. Ein Kontaktpotential von 0,017 Volt bedeutet $C_E = 2 \Gamma_E$.

2) Hätten wir in (36) die aktive Masse des neutralen Metalles nicht konstant, sondern etwa gleich C genommen, so hätten wir dies auch in Formel (3) bei Berechnung des Dampfdruckes tun müssen.

lösten neutralen Wasserstoffatome, wenn der äußere Druck 1 Atm. ist,

$$(40) \left\{ \begin{aligned} R T \lg \frac{C_H}{1000} = & + \frac{R T}{4} \ln T + \frac{R T}{2} \left[\ln \frac{C_H (\pi m k)}{N h^3} - \ln \frac{(8 \pi^3 i k)}{h^3} \right] \\ & + \frac{R T}{2} \ln \frac{C_H}{1000} - \frac{Q_1 - \varphi}{2} \end{aligned} \right.$$

Hierbei ist das gelöste Wasserstoffgas so wie in flüssiger Lösung behandelt (Annahme A, spezifische Wärme $\frac{3}{2} R$). Für das Elektronengleichgewicht im Metall gilt:

$$(41) R T \lg \frac{C_J C_E}{10^3 C_H} = -J_H + \frac{3}{2} R T \ln T + \left(R + R \ln \frac{(2 \pi m_E k)^{3/2}}{N h^3} \right) T.$$

Für das Gleichgewicht Lösung/Metall haben wir

$$(42) \quad 1 = C_J e^{-\frac{1 + E_2 F}{R T}}.$$

Das ergibt schließlich

$$(43) \left\{ \begin{aligned} E_2 F = & + \frac{R T}{4} \ln T + \frac{R T}{2} \ln \frac{(\pi m k)^{3/2}}{N h^3} - \frac{R T}{2} \ln \frac{8 \pi^3 i k}{h^3} \\ & + \frac{R T}{2} \ln (C_H \cdot 10^3) + \frac{\varphi}{2} - \frac{Q_1}{2} - J_1 + \left[\frac{3}{2} \ln T \right. \\ & \left. + 1 + \ln \frac{(2 \pi m_E k)^{3/2}}{N h^3} \right] R T - R T \ln \frac{C_E}{1000} \end{aligned} \right.$$

Nun wissen wir, daß das Eintauchen in Wasserstoff die Leitfähigkeit von Platin nicht merklich ändert; es muß also auch die Elektronenzahl merklich die gleiche sein wie bei reinem Platin

$$(44) \quad C_E = C_{E \text{ Pt}}.$$

Es zerfällt also $E_2 F$ so wie $E_1 F$ in Formel (37) in drei Teile:

Der erste stimmt mit dem thermodynamisch abgeleiteten

$$\frac{R T}{2} \lg G + \frac{R T}{2} \lg C_H - \frac{Q_1}{2} - J_H \text{ (bzw. bei } E_1 R T \lg P - U \text{)}$$

überein. Der zweite in der eckigen Klammer hebt sich gegen den genau gleichen Ausdruck an der anderen Elektrode weg

$$- R T \lg \frac{C_E}{1000}$$

und der entsprechende Ausdruck an der anderen Elektrode hebt sich gegen E_3 , das Kontaktpotential zwischen Platin und dem Metall der anderen Elektrode. Für Elektroden mit

elektronegativen Gasen (z. B. Fluor) gilt Formel (40) unverändert, dagegen steht an Stelle der Formel (41)

$$(41) \quad RT \lg \frac{C_F C_E}{C_J 10^3} = -J_F + \frac{3}{2} RT \ln T + RT \left(1 + \ln \frac{(2\pi m_E k)^{3/2}}{N h^3} \right),$$

da das Ion durch Vereinigung des Atoms mit einem Elektron statt durch Abgabe eines solchen entsteht. Für (42) gilt

$$(42) \quad 1 = C_J e^{-\frac{1 - E_F}{RT}}$$

Auch hier ist

$$C_E = C_{E \text{ Pt}}.$$

Für den Potentialsprung finden wir

$$(43) \quad \left\{ \begin{aligned} E_2 F = & -\frac{RT}{4} \ln T - \frac{RT}{2} \ln \frac{(\pi m k)^{3/2}}{N h^3} + \frac{RT}{2} \ln \frac{8\pi^2 i k}{h^3} \\ & - \frac{RT}{2} \ln \frac{C_{F_2}}{1000} - \frac{q}{2} + \frac{Q_1}{2} - J_F + \left[\frac{3}{2} \ln T + 1 \right. \\ & \left. + \ln \frac{(2\pi m_E k)^{3/2}}{N h^3} \right] RT - RT \lg \frac{C_E}{1000}. \end{aligned} \right.$$

Die Diskussion dieser Formel verläuft wörtlich so wie die von (43).

Würde durch die Lösung der Gase eine Leitfähigkeitsänderung der Elektrode eintreten, also die Elektronenzahl verändert werden, d. h. wäre in der Gleichung¹⁾

$$(45) \quad b_1 C_{JH} + b_2 C_{JPt} = a C_E$$

C_{JH} nicht mehr zu vernachlässigen, so würde natürlich auch das Kontaktpotential des Platins entsprechend geändert. unsere Diskussion würde weiter getlen.

§ 7. Die Helmholtzsche Gleichung.

Für die ganze Zelle gilt die Helmholtzsche Gleichung

$$(45) \quad FE - U = T \frac{dEF}{dT} \quad (U \text{ Wärmetönung bei der Temperatur } T).$$

Bei Berücksichtigung der Komplexbildung [Gleichung (20)] und der gemessenen Werte E_{exp} , bedeutet U die Lösungswärme L . Dagegen gilt für das Einzelpotential E_1 [Formel (37)]

1) Eigentlich wäre auch noch die Konzentration von H_2 zu berücksichtigen.

$$(46) \left\{ \begin{aligned} E_1 F - T \frac{d E_1 F}{dT} &= Q_1^0 - J_1 + \int_0^T (3 R - C_p) dT \\ &+ R T^2 \frac{d}{dT} \lg C_E = Q_1^0 - J_1 + \int_0^T (3 R - C_p) dT + \frac{J_1}{2} \\ &+ \frac{1}{2} \int_0^T \left(C_{Jf} + \frac{3}{2} R - C_f \right) dT = (Q_1 - J_1)_T + \left(\frac{J_1}{2} \right)_T. \end{aligned} \right.$$

Die Wärmetönung beim Überführen von 1 g-Atom festen neutralen Metalles in 1 g-Atom gelöster Metallionen, die sogenannte „Ionisationswärme“¹⁾ des Metalles, unterscheidet sich also von dem Wert

$$E_1 F - T \frac{d F E_1}{dT}$$

um die halbe Wärmemenge, die die Dissoziation von 1 g-Atom im festen Metall erfordert.²⁾ Natürlich ist

$$(47) \quad F E_2 - T F \frac{d E_2}{dT} = R T^2 \frac{d}{dT} \lg \frac{O_E}{F_E} = \left(\frac{J_1 - J_2}{2} \right)_T.$$

Für die Gaselektrode finden wir analog

$$(48) \quad F E_2 - T \frac{d F E_2}{dT} = U_T + \left(\frac{J_2}{2} \right)_T.$$

Allerdings ist für die normalen Metalle J nicht sehr groß³⁾, für gewöhnliche Temperaturen etwa von der Größenordnung 600 cal ($J/2 F \sim 0,012$ Volt).

§ 8. Zusammenhang der vorliegenden Arbeit mit einigen früheren.⁴⁾

Die hier besprochene Aufgabe wurde schon früher zu lösen versucht⁴⁾, doch ergab der Vergleich mit den Meßergebnissen Widersprüche, die zu Zweifeln an der Richtigkeit der Annahme B führten. Von den jetzigen Rechnungen unterscheiden sich die damaligen in folgenden Punkten:

1. Es wurde die „aktive Masse“ des neutralen Metalles nicht konstant, sondern gleich der Menge der unzersetzten

1) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie 11. p. 501. 1893.

2) Es ist also so, als ob auf das Ion die Energie

$$Q_1 - \frac{J_1}{2},$$

auf das Elektron die Energie $J_1/2$ entfiel.

3) K. Herzfeld, Ann. d. Phys. 41. p. 45. 1913.

4) K. Herzfeld, Physik. Zeitschr. 16. p. 354. 1915. Hier sei erwähnt, daß l. c. in der Formel nach Formel (12) im Nenner „unzersetzte Moleküle“ stehen muß.

5) A. Smits, l. c.

Atome gesetzt. Da nur wenig zersetzt ist, fällt das nicht ins Gewicht, der Unterschied äußert sich bloß in den dort auftretenden Reihenentwicklungen.

2. Es ist das Kontaktpotential vernachlässigt, das damals berechnete Potential ist also bloß $E_1 - E_2$.

3. Die Rechnungen sind nicht auf die Wasserstoffelektrode, sondern auf den Nullpunkt bezogen, so daß der auf Wasserstoff bezügliche Teil

$$-\frac{RT}{2} \lg G - U_H$$

wegfällt; $-U_H$ ist nach der Helmholtzschen Gleichung für die Einzelelektrode aus den gemessenen Werten von E_H und

$$T \frac{dE_H}{dT}$$

berechnet. Dabei ist allerdings der in § 7 erwähnte Fehler $J_H/2$ gemacht, der aber nicht ins Gewicht fällt; dafür kommt die Abweichung K_H nicht vor.

Unter diesen Einschränkungen stimmen die damaligen Formeln mit den jetzt erhaltenen vollkommen überein. Die l. c. gefundenen Widersprüche erklären sich teilweise durch unrichtig angenommene Zahlenwerte, hauptsächlich aber durch die damals nicht berücksichtigte Komplexbildung. Die Gesetzmäßigkeit konnte damals infolge des ungenügenden Zahlenmaterials nicht erkannt werden.

Smits und Aten¹⁾ betrachten das Gleichgewicht zwischen Ionen und Elektronen im Metall und in der Lösung. Wenn man nur eine Elektrode in Rechnung zieht, kann man nämlich auch für die Elektronen Gleichgewicht an der Grenzfläche Metall/Lösung annehmen²⁾, ohne die Rechnungen zu ändern; dann muß die hemmende halbdurchlässige Wand an der Trennungsfläche der beiden Lösungen angenommen werden, was physikalisch sehr unwahrscheinlich ist. Smits und Aten benutzen nun die gemessenen Potentiale, um die Gleichgewichtskonstanten der Ionen und Elektronen („Löslichkeitsprodukte“) auszurechnen und machen hiervon chemische Anwendungen, indem sie Vorgänge, die man sonst unter Verwendung der Zersetzungsspannung erklärt, anschaulich dar-

1) A. Smits und A. H. W. Aten, Zeitschr. f. physik. Chemie 92. p. 1. 1916.

2) Wie dies auch in der vorher besprochenen Arbeit der Fall war, die auch nur eine Elektrode berücksichtigt.

stellen. Doch kann man sich wohl nicht mit allen Folgerungen einverstanden erklären. Die Erklärung der anodischen Polarisation durch Verarmung an Ionen und Elektronen in der festen Metalloberfläche erscheint mir deshalb unwahrscheinlich, weil sich eine Änderung der optischen Eigenschaften (Abnahme der Absorption der Oberflächenschicht) ergeben würde und der Physiker gewohnt ist, Elektronengleichgewichte im Metall als sich unendlich schnell einstellende Zustände zu betrachten. Die etwas unklaren Betrachtungen l. c. p. 145 über gegenseitige Mitführung von Ionen und Elektronen können sich nur auf den Einfluß des Potentials auf die Konzentration in der Lösung beziehen. Die Betrachtungen p. 146 über den Potentialunterschied verschiedener unangreifbarer Elektroden sind für das Einzelpotential richtig, doch werden sie für die ganze Zelle durch das Kontaktpotential kompensiert (vgl. p. 157 dieser Arbeit).

Zusammenfassung.

1. Unter der Annahme, daß die Entropiekonstante des gelösten Ions gleich der des entsprechenden Atoms ist, wird das Normalpotential für feste und gasförmige Elemente berechnet.

2. Die Zahlenrechnungen ergeben Abweichungen gegen die Messung, die bei Elementen gleicher Ionenbeweglichkeit gleich sind. Sie werden daher auf Komplexbildung der Ionen mit Wasser zurückgeführt.

3. Es lassen sich Formeln für die Löslichkeit von Salzen angeben.

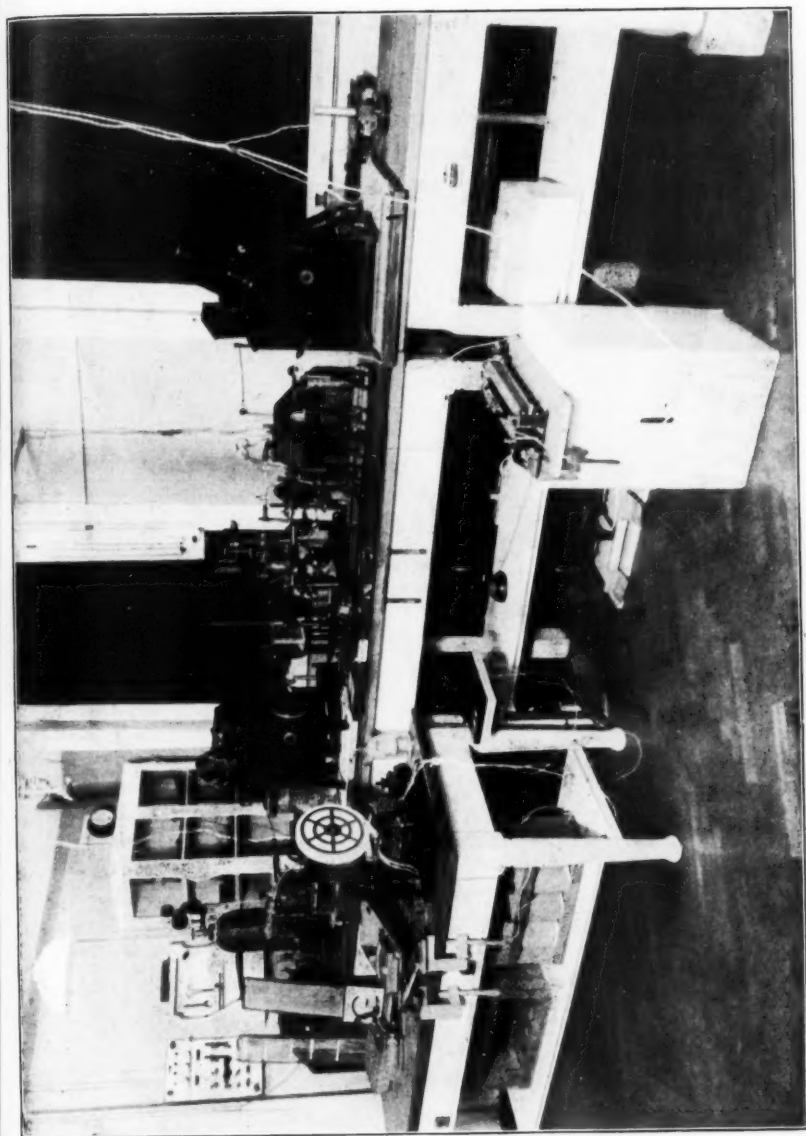
4. In offenen Zellen sind nur die positiven Ionen im Gleichgewicht, für die Elektronen stellt sich das Gleichgewicht nur sehr langsam her, wodurch die Zelle erst angenähert reversibel wird. Nebenbei wird der Mechanismus halbdurchlässiger Wände besprochen.

5. Das Einzelpotential, Kontaktpotential und die Elektronenzahl in Metallen wird berechnet.

6. Die Helmholtzsche Gleichung (Zusammenhang zwischen maximaler Arbeit und Wärmetönung) ist auf Einzelpotentiale nicht genau anwendbar.

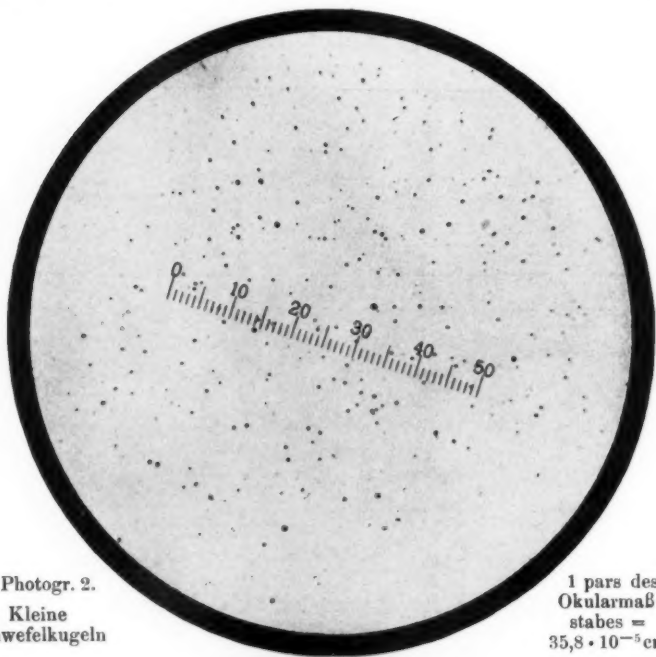
Im Felde, Juli 1917.

(Eingegangen 23. Februar 1918.)



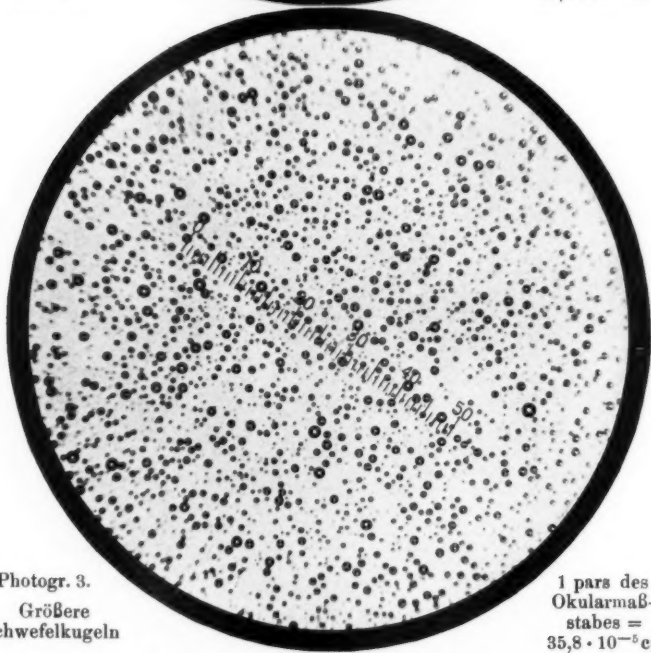
Versuchsanordnung zur Messung der Photophorese.

F. Ehrenhaft.



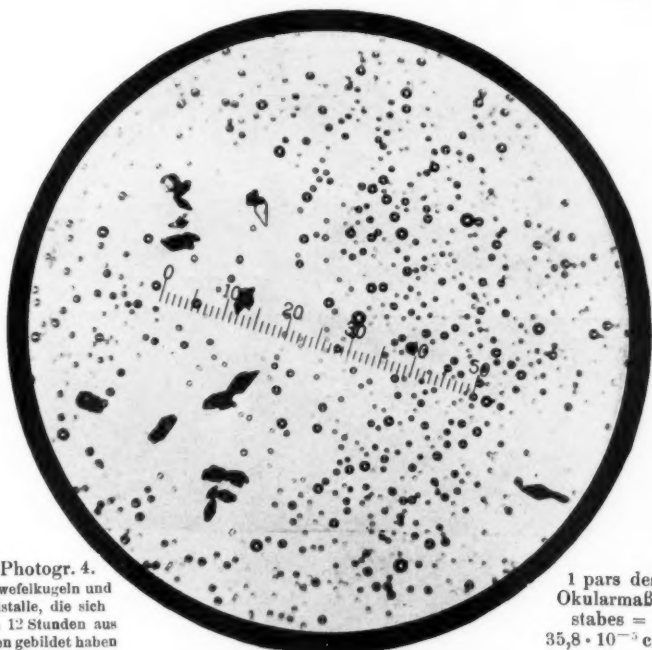
Photogr. 2.
Kleine
Schwefelkugeln

1 pars des
Okularmaß-
stabes =
 $35,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$



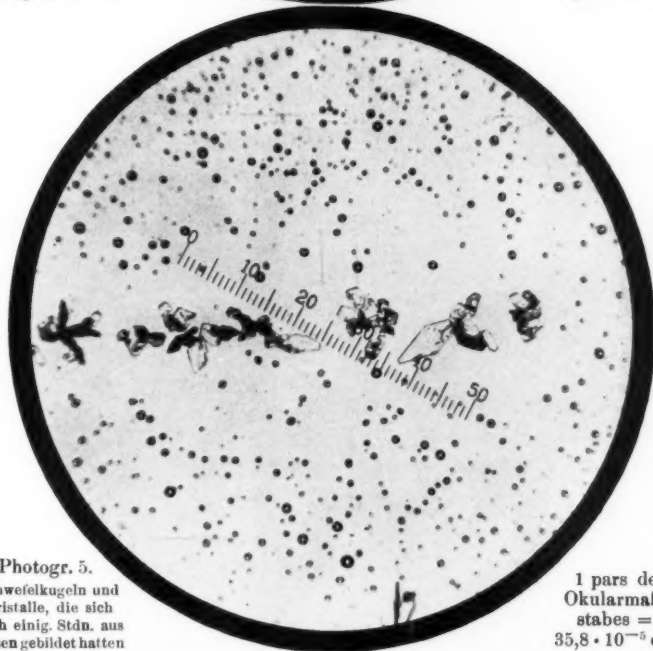
Photogr. 3.
Größere
Schwefelkugeln

1 pars des
Okularmaß-
stabes =
 $35,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$



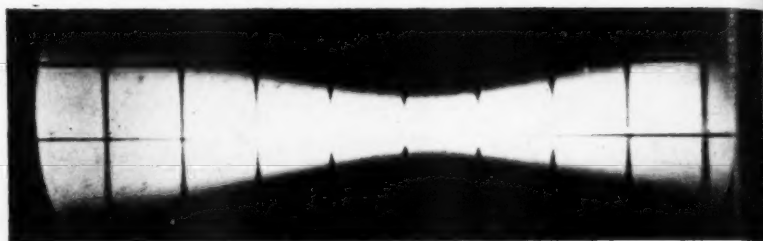
Photogr. 4.
Schwefelkugeln und
Kristalle, die sich
nach 12 Stunden aus
diesen gebildet haben

1 pars des
Okularmaß-
stabes =
 $35,8 \cdot 10^{-5}$ cm



Photogr. 5.
Schwefelkugeln und
Kristalle, die sich
nach einig. Stdn. aus
diesen gebildet hatten

1 pars des
Okularmaß-
stabes =
 $35,8 \cdot 10^{-5}$ cm



Gesichtsfeld des Mikroskopes entsprechend dem Kreis K. (Vgl. Fig. 1.)



Maßstab
1 pars = 10^{-3} cm

Vergrößerung
2870 fach

F. Ehrenhaft.

1) Gehört zur Abhandlg. „Über die Teilbarkeit der Elektrizität“, Ann. d. Phys. 56. p. 43. 1911

ilber-
ngeln

ung
a

13. 191